1921. No. 20—22.

JOURNAL

für

PRAKTISCHE

CHEMIE

GEGRÜNDET VON OTTO LINNÉ ERDMANN
FORTGESETZT VON HERMANN KOLBE UND E. v. MEYER

HERAUSGEGEBEN VON

J. BREDT, TH. CURTIUS, K. ELBS,
O. FISCHER, F. FOERSTER, B. RASSOW

NEUE FOLGE, BAND 102.

ACHTES BIS ZEHNTES HEFT.

LEIPZIG.
VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.
DÖRRIENSTRASSE 16.

Bestellungen auf das „Journal" werden von allen Buchhandlungen und von der Verlagsbuchhandlung angenommen. Preis für Band 102 ℳ 50.—.
Nach dem Auslande mit Valuta-Aufschlag.

Ausgegeben im Juli 1921.

Inhalt.

Seite

Walther Dilthey: Über arylierte Pyridine und ihre Beziehungen zu den entsprechenden Pyryliumverbindungen. II. (Mitbearbeitet von G. Bauriedel, B. Burger, G. Geisselbrecht, F. von Ibach, F. Kiefer, A. Seeger, O. Simon, R. Taucher, J. Winkler 209

A. Heiduschka und A. Steinruck: Beiträge zur Chemie des Fettes von Caballus equus 241

E. Bamberger: Bemerkungen zur Umlagerung gewisser aromatischer Verbindungen 267

Alexander St. Pfau: Die quantitative Bestimmung des Citronellols mittels der Formylierungsmethode 276

D. Balarew: Über die Zusammenstellung der Molekularvolumen der Oxyde im periodischen System 283

Hans Meyer und Alice Hofmann-Meyer: Über Pyrokondensationen in der Pyridinreihe 287

L. Smith: Über die Wirksamkeit einiger Fraktionieraufsätze bei Destillation im Vakuum. Einige Laboratoriumsaufzeichnungen 295

Wiederabdruck der im Journal für praktische Chemie veröffentlichten Abhandlungen ohne vorherige Genehmigung ist nicht gestattet.

Für die Aufnahme von Dissertationen gelten besondere Bedingungen, welche vom Verlag bekannt gegeben werden.

Manuskripte sind zu senden an den
Verlag von Johann Ambrosius Barth, Leipzig, Dörrienstr. 16.

Über arylierte Pyridine und ihre Beziehungen zu den entsprechenden Pyryliumverbindungen. II[1]);

von

Walther Dilthey.

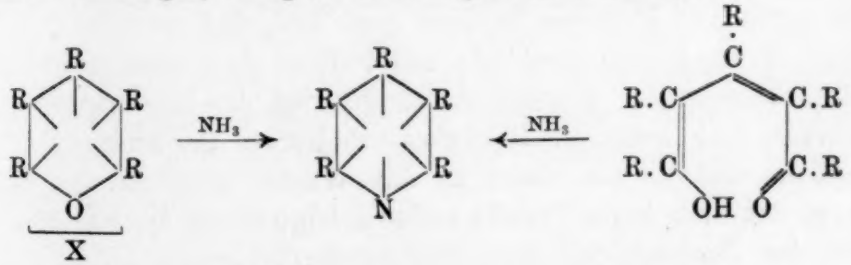
(Mitbearbeitet von **G. Bauriedel, B. Burger, G. Geisselbrecht, F. von Ibach, F. Kiefer, A. Seeger, O. Simon, R. Taucher, J. Winkler.**)

[Aus dem chemischen Universitätslaboratorium Erlangen.]

(Eingegangen am 28. April 1921.)

Die Darstellung arylierter Pyridine.

Während die aliphatischen Abkömmlinge des Pyridins in großer Mannigfaltigkeit bekannt und untersucht sind, ist dies bei den rein aromatischen Vertretern, insbesondere denjenigen, deren Phenylreste Substituenten tragen, nicht der Fall. Das hat seinen Grund darin, daß die Methoden, welche leicht zu aliphatischen Aminen führen, in der aromatischen Reihe entweder ganz versagen oder nur geringe Ausbeuten liefern. Als sich nun der von Baeyer und Piccard[2]) an aliphatischen Pyryliumsalzen erprobte Erfahrungssatz, „daß alle Salze der Pyroxoniumderivate schon in der Kälte, in der Wärme augenblicklich die entsprechenden Pyridinverbindungen geben", auch bei den rein aromatischen Pyryliumsalzen und ihren Pseudobasen bestätigte, entsprechend folgenden Formeln:



[1]) 1. Mitteilung: Ber. **53**, 621 (1920).

[2]) Ann. Chem. **384**, 218 (1911).

ergab sich die Möglichkeit, arylierte Pyridine in größerer Zahl darzustellen und ihre Eigenschaften zunächst hauptsächlich von chemischen Gesichtspunkten aus sowohl untereinander, als auch mit denen der Pyryliumverbindungen zu vergleichen, aus denen sie entstehen.

Die oben skizzierte Methode bietet keinerlei Schwierigkeit, wenn man die Ammoniakbehandlung der Pyryliumeisensalze in einem Lösungsmittel vornimmt, welches das entstehende Pyridin aufzunehmen imstande ist. Die Ausbeuten sind in allen Fällen quantitativ und daher lediglich abhängig von denen der Pyryliumsalzdarstellung, die durchschnittlich 30% beträgt.

Der Einfluß der Arylierung.

Es ist bekannt, daß mit dem Eintritt von Phenylresten in das Pyridin sich ähnliche Veränderungen abspielen, wie bei der Phenylierung des Ammoniaks. Die wesentlichsten derselben sind 1. die mit zunehmender Arylierung abnehmende Löslichkeit, besonders in Wasser, und 2. die Abnahme der Fähigkeit, mit Säuren Anlagerungssalze zu bilden, was so weit geht, daß Triphenylamin ebenso wie Tetra- und besonders Pentaphenylpyridin keine Salze mehr liefern; auch keine Pikrate, obwohl gerade Pikrinsäure so außerordentlich geeignet ist zur Feststellung schwacher Nebenvalenzen. Wir haben uns auch davon überzeugt, daß 2,4,5,6-Tetraphenylpyridin weder zur Bildung eines Pikrats, noch eines Pikrolonats befähigt ist.[1]) Die abnehmende Fähigkeit des Pyridins zur Salzbildung durch die Phenylierung steht also fest. Ihre Beobachtung ist jedoch durch die oben erwähnte gleichzeitig auftretende Unlöslichkeit der Basen in Wasser erschwert, denn die Wasserunlöslichkeit der arylierten Pyridine bedingt zum Teil, daß ihre Salze, obwohl in trockenem Zustande gut haltbar und auch gegen erhöhte Temperatur ziemlich beständig, bei der Einwirkung von Wasser ihre lockeren Bindungsverhältnisse dadurch sichtbar machen, daß sie die Säure an das Wasser abgeben, ein Vorgang, der sich beim Pyridin selbst infolge seiner Wasserlöslichkeit der Beobachtung entziehen würde.

---

[1]) Neuerdings scheint es doch zu gelingen, ein Pikrat dieser Base zu erhalten. Anm. b. d. Korr.

Da diese Abgabe von Säure an Wasser auch bei Gegenwart von viel überschüssiger Säure erfolgen kann, ist es nicht verwunderlich, daß Zweifel an der Möglichkeit der Salzbildung bereits beim 2,4,6-Triphenylpyridin geäußert wurden, indem Wislicenus und Newman[1]) bemerken, daß sich dasselbe in heißer konzentrierter Salzsäure zwar auflöse, beim Erkalten jedoch unverändert wieder abscheide. Daß dies jedoch nichts gegen die Möglichkeit der Salzbildung überhaupt beweist, haben Reddelien[2]) sowohl wie Kiefer[3]) gezeigt. Die Salze des Triphenylpyridins sind leicht isolierbar, sofern man sie in einem die Base lösenden Mittel darstellt. Daß das von Pictet und Stehelin[4]) dargestellte, leicht sich bildende Pikrat übersehen wurde, ist allerdings auffällig.

Immerhin ist die Salzbildung auch in alkoholischer Lösung kein momentan verlaufender Prozeß, wie wir an dem Beispiel des 4-(p-Methoxyphenyl)-2,6-diphenylpyridins dadurch feststellten, daß es aus seiner alkoholischen Lösung nach dem Sättigen mit Bromwasserstoff und sofortigem Abkühlen in Eis teilweise noch unverändert auskrystallisierte, während die Mutterlauge nach Tagen das Hydrobromid fallen ließ.

Da Methoxy- und Oxygruppen erfahrungsgemäß die Basizität steigern, haben wir sämtliche 2,4,6-Triarylpyridine, die solche Gruppen in p-Stellung enthalten, dargestellt. Wir sind in allen Fällen in der Lage gewesen, die gewünschten Salze auch mit Mineralsäuren zu erhalten oder zu beobachten, und glauben auch zu der Annahme berechtigt zu sein, daß die Salzbildungstendenz mit der Methoxylierung steigt. Da wir jedoch in keinem Falle zu wasserbeständigen Salzen gelangt sind, muß der Grad des Einflusses der Methoxygruppen auf die Basizität einer besonderen Untersuchung vorbehalten bleiben.

Noch schwieriger als Halogenwasserstoff addiert sich Methyljodid an die arylierten Pyridine, die Anlagerungstendenz desselben geht jedoch derjenigen der Säuren parallel — leichtere Aufnahme von HX hat leichtere Aufnahme von CH_3J im Gefolge.

[1]) Ann. Chem. **302**, 191 (1898).
[2]) Ber. **53**, 334 (1920).
[3]) Ber. **53**, 621 (1920).
[4]) Chem. Zentralbl. **1916**, II, 492.

Bei methoxylierten Pyridinen haben wir in einigen Fällen die Bildung von Jodmethylaten gut beobachten können, die Verbindungen sind jedoch so unbeständig, daß Lösungsmittel das Methyljodid leicht wieder beseitigen. Nur bei den p-Oxytriphenylpyridinen — hier allerdings ausnahmslos — haben wir die Anlagerungsverbindungen fassen und durch Umsetzung in die N-Methylpyridiniumpikrate die Bildung quartärer Salze einwandfrei dartun können.

Die Zusammensetzung der Salze.

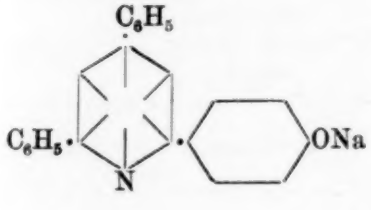
Alle analysierten Salze setzen sich aus 1 Mol. Base und 1 Mol. Säure zusammen. Aus dem Umstande jedoch, daß die Salze durchweg in grünlichgelber Farbe anfallen, beim Auswaschen und Trocknen aber meist nachdunkeln, kann man entnehmen, daß auch noch mehr als 1 Mol. Halogenwasserstoff aufgenommen werden kann mit hypsochromer Wirkung. Dafür sprechen auch zahlreiche zu hohe Säurewerte, die wir erhalten haben, obwohl es uns nicht gelang, wohl definierte Verbindungen mit mehr als 1 Mol. Säure zu fassen.

Die Farbe und Fluorescenz der arylierten Pyridinbasen und ihrer Salze.

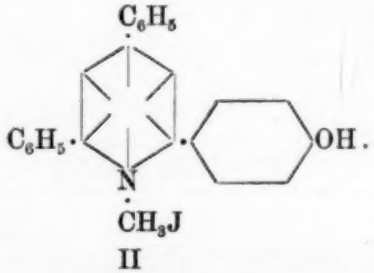
2,4,6-Triphenylpyridin ist für das Auge so gut wie farblos und zeigt in konzentrierter Schwefelsäure oder Eisessig schwache blauviolette Fluorescenz. Es erschien nun von Interesse, den Einfluß von OCH_3- und OH-Gruppen auf die oben genannten Eigenschaften zu untersuchen. Leider haben wir keine Möglichkeit gehabt, dies spektrographisch zu tun, und können daher nur nach dem Augenschein urteilen. Ob hierbei ein grundsätzlicher Unterschied zwischen Basen und Salzen vorliegt, wird man erst durch Messung der Absorption im Ultraviolett feststellen können. Dem Auge erscheinen die Basen sämtlich bis zum 2,4,6-Trianisylpyridin so gut wie farblos. Anders jedoch die Salze. Zwar sind die Hydrochloride und -bromide beim Triphenylpyridin selbst so gut wie farblos, dies ist auch noch der Fall bei den entsprechenden Salzen des 4-Anisyl-2,6-diphenylpyridins, welches in farbloser alkoholischer Lösung mit Chlor- oder Bromwasserstoff außer der Fluorescenz

keine Farberscheinung aufweist. Dies ändert sich jedoch beim 2-Anisyl-4,6-diphenylpyridin, welches mit jenen beiden Säuren citronengelbe Salze liefert, ebenso wie die mehrfach methoxylierten Verbindungen und diejenigen mit freiem Hydroxyl durchweg farbige Salze geben. Die bathochrome Wirkung des Methoxyls und Hydroxyls ist also deutlich erkennbar, wenn sie auch schwach ist und selbst bei drei OH-Gruppen wie im 2,4,6-Tri-(p-oxyphenyl-)pyridin nicht zu Salzen von orange bis rötlichem Typus führt. Die Wirkung des Substituenten in α-Stellung ist erheblich stärker als in γ-Stellung.[1])

Eigenartige Farberscheinungen treten bei p-Oxyderivaten auf. Auf Grund seiner freien OH-Gruppe liefert z. B. das 2-(p-Oxyphenyl)-4,6-diphenylpyridin ein in Natronlauge schwer lösliches Na-Salz (I). Dieses enthält Wasser und ist farblos, wird aber im Exsiccator unter Verlust von 3 Mol Wasser citronengelb. Die Farbe verschwindet wieder an feuchter Luft und erscheint wieder im Exsiccator. Vielleicht steht die gelbe Farbe in Beziehung zu der rotgelben, welche die Jodmethylate der p-Oxyarylpyridine (II) in alkoholischer Lösung mit Alkalien liefern.



I



II

in alkoholischem Alkali rotgelb

Ebensowenig wie 2,4,6-Triphenylpyridin in neutralen Lösungsmitteln Fluorescenz aufweist, ist dies bei seinen Derivaten der Fall. Die Fluorescenz tritt lediglich mit Säuren auf, z. B. konzentrierter Schwefelsäure, Eisessig oder Alkohol, dem man Säure zusetzt.

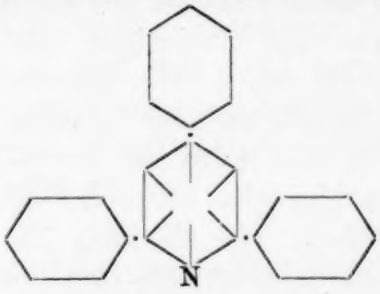
Über die Verschiebung der Fluorescenzfarbe orientiert die folgende Tabelle.

---

[1]) Vgl. hierzu Hantzsch, Ber. 52, 1537 (1919).

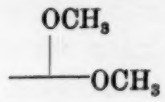
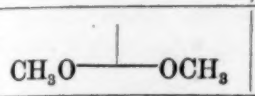
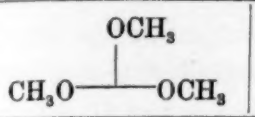
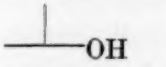
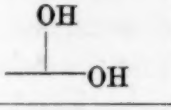
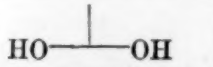
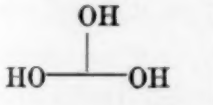
Tabelle einiger 2,4,6-Triphenylpyridine.

Das Zeichen $\perp$ bedeutet 2,4,6-Triphenylpyridin:



Die an demselben befindlichen Substituenten befinden sich in p-Stellung der Phenylreste.

	Pyridinbase	Schmelzpunkt	Fluorescenz in	
			Eisessig	H_2SO_4 konz.
1.	$\perp$ 2,4,6-Triphenylpyridin	137—138°	blauviolett	ebenso
2.	$Cl-\perp-Cl$	183°	blauviolett (wenig blauer als 1.)	ebenso
3.	$\perp-CH_3$	121°	ebenso	violett
4.	$H_3C-\perp-CH_3$	158—159°	violett	ebenso
5.	$\perp-C_4H_4$ 4,6-Diphenyl-2-(β-naphtyl)pyridin	124—125°	schwach grün	
6.	$\perp-C_6H_5$	141°	schwach grün (alkohol. Salzsäure)	
7.	OCH_3 $\perp$	100—101°		blauviolett, wenig blauer als 1.
8.	$\perp-OCH_3$	100—102°	schwach blaustichig grün	ebenso

	Pyridinbase	Schmelzpunkt	Fluorescenz in	
			Eisessig	H_2SO_4 konz.
9.		108—110°	grünblau	anfangs grünblau, nach 2 Stunden blauviolett
10.		133—134°	grünblau wie 9.	blaugrün
11.		133°	grünblau	blaugrün
12.		214—215°		violettblau, etwas blauer als 7.
13.		189—190°	schwach blaustichig grün	ebenso
14.		222°	blaugrün, grüner als 9.	nicht sichtbar
15.		228—229°	nicht sichtbar	schwach blaustichig grün
16.		282°	schwach blaugrün, kaum sichtbar	ebenso

Man erkennt aus dieser Zusammenstellung, daß die Verschiebungen der Fluorescenz durchschnittlich recht gering sind und sich in dem Farbenraum von Violettblau bis Grünblau halten. Rein grüne oder gelbe Fluorescenz haben wir in keinem Falle beobachtet. Der Eintritt von Methyl in die p-Stellung der Phenylreste wirkt schwach hypsoflor (von Chlor jedoch umgekehrt), wobei sich jedoch die Anwesenheit von einem oder zwei Methylen nicht mehr kundgibt. Nur Naphtyl- und Diphenylreste in α-Stellung verschieben die Fluorescenz nach Grün (5 und 6). Der Eintritt eines Substituenten in den α-Phenylkern hat eine wesentlich stärkere bathoflore Wirkung als in γ-Stellung im Einvernehmen mit dem bathochromen

Effekt auf die Farberscheinungen. Es ist daher weiter nicht auffällig, daß 4-Anisyl-2,6-diphenylpyridin (7) eine schwache blauviolette Fluorescenz zeigt, die sich von derjenigen des Triphenylpyridins (1) fast gar nicht unterscheidet, daß aber andererseits das 2-Anisyl-4,6-diphenylpyridin (8) eine ins Grüne verschobene Fluorescenz aufweist. Im Rahmen unserer Vorstellung unbegreiflich bleibt jedoch, daß bei weiterem Eintritt von Methoxygruppen die Fluorescenz wieder nach Grünblau zurückgeht. So ist die Fluorescenz des 2,6-Dianisyl-4-phenylpyridins (10) deutlich blauer als die von 8, während sie von derjenigen seines Isomeren (9) gar nicht verschieden ist. Ja sogar das 2,4,6-Trianisylpyridin (11) fluoresciert blauer als 8. Eine eindeutige Wirkung der Methoxygruppen auf die Fluorescenz kann also nicht festgestellt werden. Allerdings zeigen die verschiedenen Fluorescenzen doch einen Unterschied, der im allgemeinen beiseite gelassen zu werden pflegt, d. i. die Fluorescenzstärke, und wenn man sieht, daß dieselbe bei 11 sehr kräftig, entschieden stärker als bei 8 ist, so entsteht der Verdacht, daß der Einfluß einer neu eintretenden Gruppe nicht allein batho- bzw. hypsoflor sein kann, sondern auch fluorescenzverstärkend bzw. -schwächend.

Vergleich der Eigenschaften der arylierten Pyridine mit denjenigen der entsprechenden Pyryliumverbindungen.

Dieser Vergleich soll sich hauptsächlich auf die chemischen Eigenschaften beziehen, über die physikalischen daher nur kurz folgendes:

Fluorescenz und Farbe.

Arylierte Pyridinium- sowie Pyryliumsalze zeigen Fluorescenz, während die entsprechenden Basen bzw. Pseudobasen nicht fluorescieren. In der Pyryliumreihe ist die Fluorescenz 1. erheblich intensiver als bei den Pyridinen und 2. erstreckt sich die Fluorescenzfarbe von Violett bis Gelborange, während sie bei den Pyridinen nur bis Blaugrün reicht. Bei beiden Verbindungsreihen nimmt die Fluorescenz stark ab und verschwindet unter Umständen ganz, wenn die Methoxygruppen vom Methyl befreit werden.

Was die Farbe betrifft, so hat erst kürzlich A. Hantzsch

den ganz ähnlichen Verlauf der Absorptionskurven bei aliphatischen Pyrylium- und Pyridiniumsalzen dargetan. Insbesondere zeigt sich, daß ganz entsprechend den Beobachtungen von Decker und Fellenberg in der Benzopyrylium- und Chinoliniumreihe die Absorption der Pyryliumvertreter durchweg etwas stärker ist, als die der entsprechenden Pyridine. Es ist daher zunächst nicht weiter befremdlich, wenn wir finden, daß die Salze einiger arylierter Pyridine noch farblos erscheinen, während die entsprechenden Pyryliumsalze farbig sind, wie denn überhaupt dem Auge farblos erscheinende aromatische Pyryliumsalze nicht existieren. Da jedoch noch keine optischen Messungen vorliegen, sei hierauf nur kurz hingewiesen.

Fähigkeit zur Salzbildung und Beständigkeit der Salze.

In der ersten Mitteilung über Pyryliumverbindungen [1]) habe ich einerseits unter dem Eindruck der Beständigkeit und leichten Isolierbarkeit der Triarylpyryliumsalze und andererseits der noch nicht widerlegten Unfähigkeit des Triphenylpyridins zur Salzbildung geschrieben, daß die Basizität des Pyryliumkomplexes durch Ersatz von CH_3 durch C_6H_5 erhöht werde und mit der Zahl der eingeführten Phenylreste wachse, während sie beim Pyridin bekanntlich falle. In dieser Fassung ist der Satz jedoch unrichtig, denn wenn auch die Salze des aromatischen Pyryliums leichter isolierbar sind als die aliphatischen Vertreter, so kann dies in der schwereren Löslichkeit im Wasser begründet liegen, braucht aber über die Basizität nichts auszusagen. Aber auch wenn man unter Basizität nur die Beständigkeit der Salze gegenüber hydrolysierenden Agenzien verstehen will, habe ich keinen bestimmten Anhaltspunkt dafür, daß diese mit der Phenylierung wächst. Allerdings können die aliphatischen Vertreter nicht kritisch verglichen werden, da wir eine hydrolytische Spaltung ihrer Salze in Wasser infolge der leichten Löslichkeit ihrer Basen und Pseudobasen in Wasser nur schwer beobachten können. In der Reihe der bisher bekannt gewordenen phenylierten Pyryliumsalze — 2,6-Diphenyl-, 2,4,6-Triphenyl-, 2,3,4,6-Tetraphenyl-, 2,3,4,5,6-

[1]) Dies. Journ. [2] 94, 61 und 63 (1916).

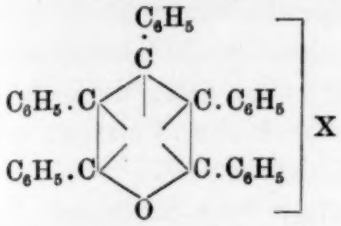
Pentaphenylpyrylium — ist jedoch keine zunehmende, eher eine schwach abnehmende Beständigkeit gegen Wasser zu beobachten, wenn dieselbe auch ganz gering erscheint und nur bei den beiden letztgenannten Gliedern mit 4 bzw. 5 Phenylresten beobachtet werden kann. Der oben mitgeteilte Satz, der lediglich die Verhältnisse des Pyryliums mit denen des Pyridiniums vergleichen sollte, muß daher dahin eingeschränkt werden, daß die salzbildende Fähigkeit des Pyryliumringes durch die Phenylierung so wenig beeinträchtigt wird, daß Vertreter der höchstphenylierten Reihe, des Tetra- und Pentaphenylpyryliums, leicht erhalten werden können, während dieselbe beim tetraphenylierten Pyridin bereits erloschen ist.[1]) (Durch die Auffindung der salzbildenden Fähigkeit des dreifach phenylierten Pyridins ist zwar die Basizität dieses Komplexes gesichert, die die Basizität herabsetzende Wirkung der Phenylreste wird aber hierdurch nicht berührt, da Tetra- und Pentaphenylpyridine keine Salze mehr liefern, auch keine Jodmethylate, da man streng genommen nur quartäre Pyridiniummit tertiären Pyryliumsalzen vergleichen kann.)

Für die Beurteilung der „basischen" Eigenschaften des Sauerstoffs und Stickstoffs ist diese Feststellung aber von erheblicher Wichtigkeit. Bedeutet sie doch nichts anderes, als daß der Ersatz des Stickstoffs im Pyridinium durch Sauerstoff — Pyrylium — zu einer größeren Basizität führt, während die Theorie verlangt, daß gerade umgekehrt die Basizität hierbei abnehme etwa in dem Verhältnis, wie Ammoniak basischer ist als Wasser.

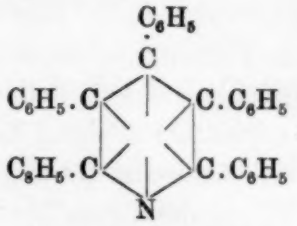
Dieser Umstand unterstützt lebhaft die Vorstellung, daß nicht der Sauerstoff allein die Ursache der Basizität des Pyryliumkomplexes sein kann. Diese kann auch in den Phenylresten liegen, welche basische Eigenschaften beim Kohlenstoff hervorzubringen imstande sind. Wenn also mit der Phenylierung eine Abnahme der Basizität des Pyryliumsauerstoffs einhergeht, so wirkt derselben entgegen die durch die Phenylierung stattfindende Zunahme der Basizität einzelner Kohlenstoffatome, die in einen dem Triphenylmethyl ähnlichen Zustand versetzt werden. Diese verschiedenen basischen Kräfte,

[1]) Vgl. die Anmerkung S. 210.

die sich auf den ganzen positiven Komplex verteilen, wirken nun in einer Resultante und ermöglichen so die Existenz von tetra- und pentaphenylierten Pyryliumsalzen:



Pentaphenylpyryliumsalz

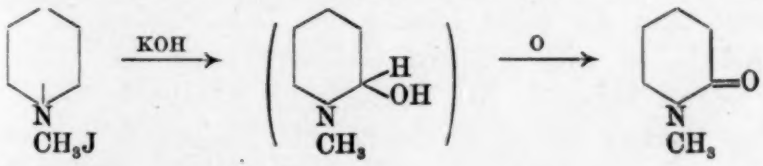


Pentaphenylpyridin
(nicht salzbildend)

Diesen Tatsachen kann man entnehmen, einen wie geringen Prozentsatz an Wahrscheinlichkeit diejenigen Formeln besitzen, welche ionogen gebundenen Atomen einen bestimmten Platz im Molekül anweisen wollen.

Alle dargestellten arylierten Pyridine sind in ihren chemischen Eigenschaften echte Pyridine. Ihre große Beständigkeit rechtfertigt die Formulierung mit geschlossenem Ring und schließt jede offene Formel aus. Sie bieten daher keine Vergleichsmöglichkeit mit den Pseudobasen der Pyryliumsalze, die unbeständig, leicht oxydierbar und verharzend sind und daher besser mittels offener Formel aufgefaßt werden.

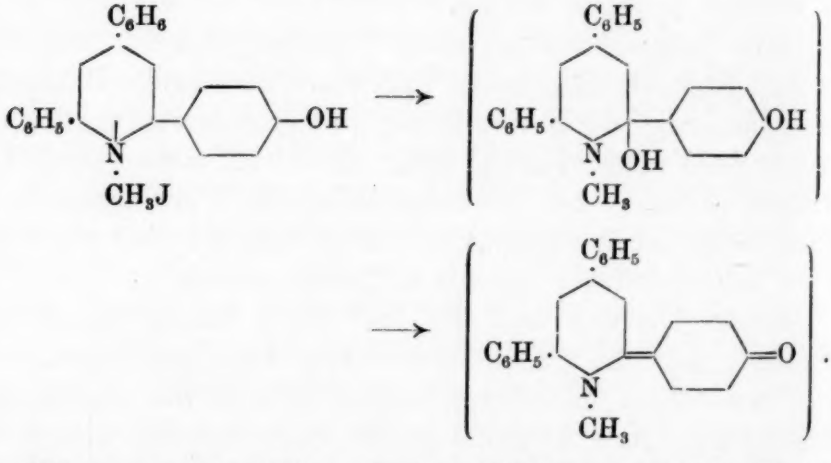
Schon Decker und Fellenberg[1]) haben darauf hingewiesen, daß die Pseudobasen ihrer Benzopyryliumsalze in den Pseudobasen quartärer Chinoliniumsalze, den sogenannten Chinolanolen, ihre Analogie in der Stickstoffreihe haben, die sich leicht bilden, wenn man die Jodmethylate mit Alkalien behandelt. Ihre Konstitution wird gestützt durch die oxydative Überführung in Chinolone, die gegenüber den sehr unbeständigen Chinolanolen einen großen Grad von Festigkeit aufweisen. Versuche von Hantzsch und Kalb[2]), diese Reaktionen auf das N-Methylpyridiniumjodid zu übertragen,



[1]) Ann. Chem. **356**, 281 (1907); **364**, 37 (1908).
[2]) Ber. **32**, 3116 (1899).

verliefen negativ; Pyridanole sind bis heute nicht isolierbar, nach Hantzsch und Kalb, weil sie sich nicht bilden, nach Decker und Fellenberg[1]), weil sie in Wasser in jedem Verhältnis löslich und daher nicht wahrnehmbar seien, in der alkalischen Flüssigkeit eines Pyridinjodmethylats müßten sie aber im Gleichgewicht mit den echten Basen sein, denn die Oxydation dieser wäßrigen Lösungen führe zum Pyridon, welches ein vollkommenes Analogon des Chinolons sei.

Wir haben nun die Verhältnisse beim arylierten Pyridin prüfen wollen und sind darin zunächst durch die Unbeständigkeit der Jodmethylate des 2,4,6-Triphenylpyridins und der meisten seiner Derivate gehindert worden. Schließlich jedoch gelang es, in den p-Oxyderivaten geeignete Objekte zu finden, wie folgendes Beispiel zeigen möge:

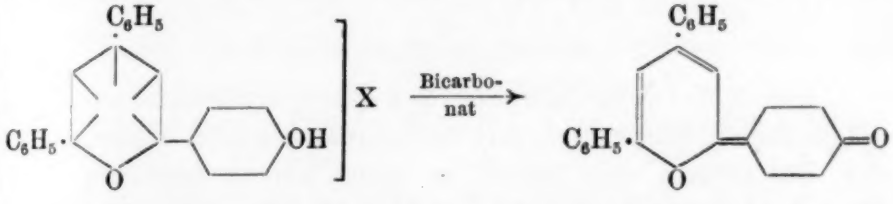


Wir erwarteten hier günstige Bedingungen für die Isolierung eines sich etwa bildenden Pyridanols zu finden, da dasselbe 1. in Wasser unlöslich sein mußte und 2. durch die Hydroxylgruppe im Phenolkern bereits die Oxydationsstufe des Pyridons besaß, in welches es durch Wasserabspaltung übergehen konnte. Keine dieser Reaktionen trat jedoch ein. Versetzt man die gelbe Lösung des Jodmethylats in Alkohol mit Alkali, so tritt intensive Gelbrotfärbung ein. Diese enthält jedoch lediglich das phenolische Alkalisalz des Jodids, welches daraus durch Ansäuern mit Essigsäure unverändert wiedergewonnen werden kann. Auch Kochen ändert hieran

[1]) Dies. Journ. [2] 84, 432 (1911).

nichts, obwohl längeres Kochen zur Verharzung führt. Wir haben dann versucht, mit feuchtem Silberoxyd das Jod zu entfernen. In der Kälte bildet sich jedoch auch nur eine farbige Lösung ohne Jodsilberabscheidung. Erst beim Erhitzen tritt Reaktion ein, die jedoch mit molekularen Silbermengen oberflächlich bleibt. Schließlich haben wir die alkoholische Lösung des Jodids mit überschüssigem Silberoxyd nach und nach bis auf 180° erhitzt. Hier war endlich alles Jod umgesetzt, aus der Mutterlauge konnten wir jedoch nur 2-Anisyl-4,6-diphenylpyridin isolieren, aber kein Chinopyridinderivat.

Halten wir demgegenüber den leichten Übergang der entsprechenden Pyryliumverbindungen in Chinopyranderivate, der



schon bei der Berührung mit ganz schwachem Alkali spielend leicht erfolgt, so haben wir hier einen grundsätzlichen Unterschied der Pyridinium- und Pyryliumsalze, wie er ausgeprägter nicht gedacht werden kann. Es sind die charakteristischen Eigenschaften der Triphenylmethylsalze, die wir in den arylierten Pyryliumsalzen antreffen, während arylierte Pyridine in jeder Beziehung Pyridine bleiben. Daß solche Unterschiede in der Formulierung zum Ausdruck kommen müssen, erscheint nun selbstredend. Bei den Pyryliumsalzen habe ich der Beweglichkeit des negativen Restes durch die Formulierung nach Werner Rechnung zu tragen gesucht. Die Eigenschaften des Jods in den quartären Salzen der arylierten Pyridine (die Anlagerungssalze an tertiäre Pyridinbasen sind ganz analog) machen es jedoch wahrscheinlich, daß hier Nichtelektrolyte vorliegen.

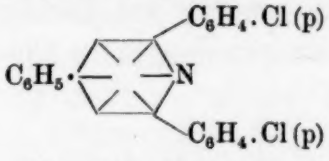
Den Schlüssel zu diesem eigenartigen Verhalten haben erst kürzlich die Arbeiten von A. Hantzsch[1]) geliefert, welcher in der Pyridinreihe die Existenz zweier, optisch verschiedener, isomerer Salze nachgewiesen hat, von denen das eine weniger

[1]) Ber. 52, 1544 (1919).

farbige, das Halogen in ionogener Bindung trägt, das andere jedoch als nicht ionisierte Anlagerungsverbindung aufgefaßt wird. Zu den letztgenannten glaube ich die Salze der arylierten Pyridine rechnen zu müssen und zwar auf Grund ihres chemischen Verhaltens und auf Grund des Vergleichs mit den entsprechenden echten Salzen des arylierten Pyryliums.

Versuche. [1])

2,6-Di-(p-chlorphenyl)-4-phenylpyridin (W.),



Aus 2,6-Di-(p-chlorphenyl)-4-phenylpyryliumeisensalz in alkoholischer Suspension mit Ammoniak bis zum Verschwinden der Rotfärbung mit Alkali in quantitativer Ausbeute. Aus Eisessig oder Ligroin farblose, feine Nadeln vom Schmp. 183°.

0,2122 g gaben 7,4 ccm N bei 16° und 741 mm.

Berechnet für $C_{23}H_{15}NCl_2$:		Gefunden:
N	3,72	4,02 %.

In konzentrierter Schwefelsäure (Lösung gelblich) sowie in Eisessig zeigt die Base eine blauviolette Fluorescenz, welche sich von derjenigen, die Triphenylpyridin zeigt, durch etwas blaueren Ton unterscheidet.

Hydrochlorid. Aus der alkoholischen Lösung der Base mit konzentrierter Salzsäure als farbloser Krystallbrei. Schmelzpunkt gegen 250°.

0,1682 g verbrauchten 4,05 ccm $^1/_{10}$-n. $AgNO_3$.

Berechnet für $C_{23}H_{16}NCl_3$:		Gefunden:
Cl (Säure)	8,6	8,54 %.

Pikrat. Aus Eisessig citronengelbe Nädelchen. Schmelzpunkt 236°.

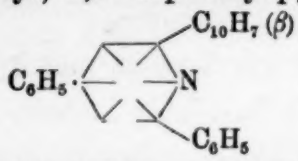
0,1493 g gaben 12,2 ccm N bei 14° und 741 mm.

Berechnet für $C_{29}H_{18}O_7N_4Cl_2$:		Gefunden:
N	9,26	9,47 %.

---

[1]) Die meisten der erwähnten Eisensalze sind dies. Journ. [2] 101, 177 beschrieben.

2-(β-Naphtyl)-4,6-diphenylpyridin (W.),



Aus 2-(β-Naphtyl)-4,6-diphenylpyryliumeisensalz mit Ammoniak. Aus Äther fast farblose, büschelförmig angeordnete Nadeln vom Schmp. 124—125°. Ihre Lösung in Eisessig fluoresciert schwach grün. Mit konzentrierter Schwefelsäure tritt oberflächliche Gelbfärbung, aber keine Lösung ein.

0,1913 g gaben 6,8 ccm N bei 16° und 739 mm.

Berechnet für $C_{27}H_{19}N$:		Gefunden:
N	3,92	4,08 %.

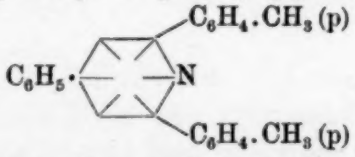
Pikrat. Aus Alkohol gelbe Nadeln. Schmp. 233—234°.

0,1502 g gaben 13,1 ccm N bei 17° und 739 mm.

Berechnet für $C_{33}H_{21}O_7N_4$:		Gefunden:
N	9,58	9,98 %.

Mischprobe mit α-Pikrat schmolz bei 221—223°.

2,6-Di-p-tolyl-4-phenylpyridin (Ba.),



In die alkoholische Suspension des 2,6-Di-p-tolyl-4-phenylpyryliumchlorideisensalzes wurde bis zum Verschwinden der Rotfärbung mit Alkali Ammoniak eingeleitet. Durch schwaches Ansäuern mit Salzsäure wird das Eisen in Lösung gebracht, während die Pyridinbase ungelöst bleibt. Diese ist unlöslich in Wasser, schwer in Alkohol, leicht in Benzol. Aus Alkohol fast farblose Krystalle vom Schmp. 158—159°. Ihre Lösung in Eisessig oder konzentrierter Schwefelsäure fluoresciert violett.

0,1779 g gaben 0,582 g CO_2 und 0,105 g H_2O.
0,1697 g gaben 6,7 ccm N bei 23° und 739 mm.

Berechnet für $C_{25}H_{21}N$:		Gefunden:
C	89,55	89,28 %
H	6,27	6,64 „
N	4,2	4,4 „.

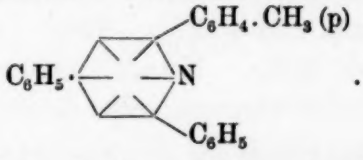
Diese Base liefert sowohl ein salzsaures als auch ein salpetersaures Salz.

Pikrat. Dasselbe wurde aus Eisessig in feinen, hellgelben Nadeln vom Schmp. 222° erhalten.

0,1224 g gaben 11,0 ccm N bei 23° und 740 mm.

Berechnet für $C_{31}H_{24}O_7N_4$:		Gefunden:
N	9,9	10,1 % .

2,4-Diphenyl-6-p-tolylpyridin (Ba.),



Diese Base wird aus dem entsprechenden Pyryliumeisensalz in analoger Weise erhalten. Sie krystallisiert aus Alkohol in glänzenden, fast farblosen Blättchen vom Schmp. 121°, die in Eisessig eine schwache violette Fluorescenz gaben.

0,1744 g gaben 0,5734 g CO_2 und 0,0985 g H_2O.
0,1648 g gaben 6,7 ccm N bei 22° und 739 mm.

Berechnet für $C_{24}H_{19}N$:		Gefunden:
C	89,72	89,7 %
H	5,92	6,32 „
N	4,36	4,57 „ .

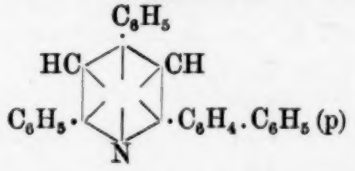
Auch diese Base gibt mit starken Säuren farblose Salze. Das Chlorid, welches wir aus alkoholischer Salzsäure herstellten, haben wir analysiert und 10,6 % Cl gefunden, während für $C_{25}H_{22}NCl$ 9,4 % berechnet sind. Es zeigt keinen scharfen Schmelzpunkt.

Pikrat. Hellgelbe Prismen aus Eisessig. Schmp. 192°.

0,1245 g gaben 11 ccm N bei 22° und 741 mm.

Berechnet für $C_{30}H_{22}O_7N_4$:		Gefunden:
N	10,2	9,96 % .

2-Biphenyl-4,6-diphenylpyridin (G.),



Das Eisensalz des 2-Biphenyl-4,6-diphenylpyryliumchlorids wurde in Alkohol gelöst und in diese Lösung so lange Am-

moniak eingeleitet, bis mit Alkali keine Rotfärbung mehr auftrat. Nach Abfiltrieren des Eisenhydroxyds wurde die Base mit Wasser ausgefällt und durch Umlösen aus Äther gereinigt. Lange, fast farblose Nadeln vom Schmp. 141°.

0,1543 g gaben 0,5139 g CO_2 und 0,08 g H_2O.
0,2671 g gaben 9,2 ccm N bei 17° und 740 mm.

Berechnet für $C_{29}H_{21}N$:		Gefunden:
C	90,82	90,86 %
H	5,52	5,8 „
N	3,65	3,95 „ .

Die Verbindung löst sich leicht in alkoholischer Salzsäure mit gelblicher Farbe und schwachgrüner Fluorescenz.

Chlorid. Löst man die Pyridinbase in möglichst wenig schwacher alkoholischer Salzsäure und versetzt alsdann mit konzentrierter Salzsäure im Überschuß, so erhält man einen nur schwach gelblichen Krystallbrei des Chlorhydrats. Das Salz wird durch Trocknen im Toluolbad bis zur Gewichtskonstanz von anhaftender Salzsäure befreit, wobei es intensiver gelb wird. Einen Schmelzpunkt zeigt das Salz nicht, sondern zersetzt sich gegen 130°.

0,1776 g verbrauchten 3,9 ccm $^1/_{10}$-n. $AgNO_3$.

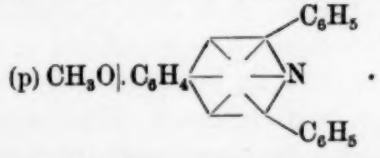
Berechnet für $C_{29}H_{22}NCl$:		Gefunden:
Cl	8,44	7,78 %.

Pikrat. Dieses Salz wurde zunächst aus ätherischer Lösung gefällt und dann aus Alkohol, dem etwas Pikrinsäure zugesetzt war, umkrystallisiert. Gelbe Prismen. Schmp. 180°.

0,1178 g gaben 9,6 ccm N bei 18° und 738,5 mm.

Berechnet für $C_{35}H_{24}O_7N_4$:		Gefunden:
N	9,15	9,29 %.

2,6-Diphenyl-4-anisylpyridin (T.),



Aus dem Eisensalz der entsprechenden Pyryliumverbindung[1]) oder ihrer Pseudobase mit alkoholischem Ammoniak.

[1]) Ber. 53, 256 (1920).

Aus viel Alkohol umkrystallisiert, glänzende Blättchen vom Schmp. 100—101°.

0,1801 g gaben 0,5633 g CO_2 und 0,0922 g H_2O.
0,1729 g gaben 6,3 ccm N bei 16° und 737 mm.

Berechnet für $C_{24}H_{19}ON$:		Gefunden:
C	85,46	85,3 %
H	5,63	5,73 „
N	4,15	4,17 „ .

Die Base löst sich in konzentrierter Schwefelsäure schwach gelblich mit violetter Fluorescenz, welche gegenüber derjenigen des Triphenylpyridins um ein geringes blauer erscheint.

Pikrat. Aus Alkohol gelbe Krystalle. Schmp. 192°.

0,1539 g gaben 13,1 ccm N bei 17° und 743,5 mm.

Berechnet für $C_{30}H_{22}O_8N_4$:		Gefunden:
N	9,89	9,8 % .

Salze mit Mineralsäuren.

Versetzt man die kalte alkoholische Lösung der Base mit Chlor- oder Bromwasserstoffsäure, so erhält man nach einiger Zeit die entsprechenden Salze. Siehe auch die Einleitung.

2,6-Diphenyl-4-(p-oxyphenyl)pyridin (T. und Si). Durch 3 stündiges Erhitzen der Methoxyverbindung mit konzentrierter Salzsäure auf 160° im Rohr. Feine, farblose Nadeln aus verdünntem Alkohol, Schmp. 214—215°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol und Äther.

0,1835 g gaben 0,5733 g CO_2 und 0,0928 g H_2O.
0,198 g gaben 7,5 ccm N bei 16° und 738 mm.

Berechnet für $C_{23}H_{17}ON$:		Gefunden:
C	85,45	85,21 %
H	5,43	5,65 „
N	4,33	4,35 „ .

Diese Base löst sich in konzentrierter Schwefelsäure gelblich mit schwacher, violettblauer Fluorescenz, welche etwas blauer erscheint, als die der methylierten Base. Dieselbe Base, identifiziert durch die Mischprobe, haben wir auch durch Behandeln des 2,6-Diphenyl-4-(p-oxyphenyl)pyryliumchlorids mit Ammoniak erhalten.

Pikrat. Aus Alkohol gelbe Krystalle. Schmp. 219—220°.

0,184 g gaben 16,4 ccm N bei 15° und 727 mm.

Berechnet für $C_{29}H_{20}O_8N_4$:		Gefunden:
N	10,15	10,1 %.

2,6-Diphenyl-4-(p-acetoxyphenyl)pyridin (Si). Durch 2stündiges Kochen obiger Base mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat. Aus Ligroin farblose Krystalle. Schmp. 110 bis 112°. Zeigt in Eisessig keine Fluorescenz.

0,0698 g gaben 2,5 ccm N bei 15° und 744 mm.

Berechnet für $C_{25}H_{19}O_2N$:		Gefunden:
N	3,84	4,16 %.

Pikrat des 2,6-Diphenyl-4-(p-acetoxyphenyl)pyridins. Aus der Acetylverbindung mit alkoholischer Pikrinsäure gelbe, seidenglänzende Nadeln. Schmp. 170—171°.

0,1281 g gaben 10,5 ccm N bei 16° und 740 mm.

Berechnet für $C_{31}H_{22}O_9N_4$:		Gefunden:
N	9,43	9,43 %.

Jodmethylat des 2,6-Diphenyl-(p-oxyphenyl)pyridins (Si.).

Die Base addiert Jodmethyl unter den beschriebenen Bedingungen, jedoch ist das Additionsprodukt, dessen Schmelzpunkt gegen 190° liegt, verhältnismäßig unbeständig; es verändert sich schon beim Liegen an der Luft, sowie insbesondere beim Versuch des Umkrystallisierens. Folgende Analyse, die zwar nicht genau stimmt, zeigt die Aufnahme von 1 Mol. Jodmethyl an.

0,0943 g gaben 0,2094 g CO_2 und 0,0400 g H_2O.
0,0978 g gaben 0,0462 g AgJ.

Berechnet für $C_{24}H_{20}ONJ$:		Gefunden:
C	61,93	60,56 %
H	4,33	4,75 „
J	27,28	25,53 „ .

Dieses Jodmethylat löst sich ebenfalls in alkoholischem Alkali mit gelbroter Farbe ohne Abspaltung von Jodwasserstoff.

Pikrat des 2,6-Diphenyl-4-(p-oxyphenyl)-1-methylpyridiniums. Durch Behandeln des Jodmethylats mit Natriumpikrat. Aus Alkohol gelbe Nadeln. Schmp. 210°.

0,1038 g gaben 9,1 ccm N bei 13° und 739 mm.

Berechnet für $C_{30}H_{22}O_8N_4$:		Gefunden:
N	9,8	10,17 %.

2-(p-Methoxyphenyl)-4,6-diphenylpyridin (K.).

Das Eisensalz des 2-(p-Methoxyphenyl)-4,6-diphenylpyryliumchlorids[1]) wurde mit alkoholischem Ammoniak bis zum Verschwinden der Rotfärbung mit Alkali behandelt. Nach Vertreiben des Ammoniaks wurde das Eisenhydroxyd mittels ganz verdünnter Salzsäure gelöst und die Base aus Alkohol oder Gasolin umkrystallisiert. Warzenförmige Krystalle vom Schmp. 100 bis 102°. Aus Alkohol treten außerdem rein weiße, seidenglänzende Büschel auf, die bei 92° schmelzen, ihrer geringen Menge wegen jedoch nicht untersucht wurden. In organischen Lösungsmitteln löst sich die Base ziemlich gut, in Eisessig und konzentrierter Schwefelsäure mit blaustichig grüner Fluorescenz. Mit alkoholischer Chlor- oder Bromwasserstoffsäure bilden sich die entsprechenden Salze. Jodmethyl läßt sich anlagern, das Jodmethylat ist jedoch sehr unbeständig.

0,1275 g gaben 0,3986 g CO_2 und 0,0652 g H_2O.
0,1434 g gaben 5,5 ccm N bei 23° und 738 mm.

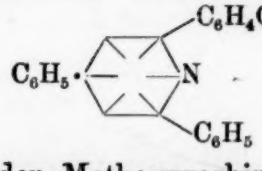
Berechnet für $C_{24}H_{19}ON$:		Gefunden:
C	85,46	85,26 %
H	5,63	5,72 „
N	4,15	4,3 „ .

Pikrat. Aus Alkohol, feine gelbe Schüppchen vom Schmp. 210°. Sehr schwer löslich in Alkohol.

0,1468 g gaben 13,1 ccm N bei 24° und 741 mm.

Berechnet für $C_{30}H_{22}O_8N_4$:		Gefunden:
N	9,89	9,99 % .

2-(p-Oxyphenyl)-4,6-diphenylpyridin (K.),



Entsteht aus der Methoxyverbindung mit konzentrierter Salzsäure durch 2 stündiges Erhitzen im Rohr auf 160°. Das salzsaure Salz wurde in Alkohol gelöst und die Base mit Ammoniak in Nadeln gefällt. Sie enthält alsdann $^1/_2$ Mol. Ammoniak (ber. 6,49, gef. 6,3 % N), welches sie beim Umkrystallisieren aus Alkohol nur unvollständig, jedoch ganz bei $1^1/_2$ stün-

[1]) Ber. 52, 1195 (1919).

digem Erhitzen auf ca. 120° verliert. Schmp. 189—190°. Löst sich in Alkohol leichter als die methylierte Verbindung. Die Fluorescenz in saurer Lösung ist bläulichgrün.

0,1747 g gaben 0,5482 g CO_2 und 0,0882 g H_2O.
0,1499 g gaben 6,0 ccm N bei 20° und 738 mm.

Berechnet für $C_{23}H_{17}ON$:		Gefunden:
C	85,45	85,58 %
H	5,43	5,65 „
N	4,33	4,52 „ .

Salzsaures Salz. Übergießt man die pulverisierte Base mit konzentrierter Salzsäure, so wandelt sich dieselbe nach einiger Zeit in die grüngelben Nadeln des Chlorhydrats um, welches man ebenfalls aus alkoholischer Lösung herstellen kann.

0,1944 g verbrauchten 5,6 ccm $^1/_{10}$-n. $AgNO_3$.

Berechnet für $C_{23}H_{18}ONCl$:		Gefunden:
Cl	9,86	10,21 % .

Pikrat. Aus Alkohol gelbe Krystalle. Schmp. 243—244°. Sehr schwer löslich in Alkohol.

0,1963 g gaben 17,7 ccm N bei 26° und 743 mm.

Berechnet für $C_{29}H_{20}O_8N_4$:		Gefunden:
N	10,15	10,07 % .

Natriumsalz. Dieses verdankt seine Existenz dem Phenolhydroxyl. Man gewinnt es durch Kochen der Base mit verdünnter wäßriger Natronlauge. Aus der klaren, schwach gelblich gefärbten Lösung scheiden sich beim Erkalten weiße, silberglänzende Blättchen ab. Dieselben zeigen gegen 100° Gelbwerden an, haben jedoch keinen scharfen Schmelzpunkt.

0,1975 g gaben 0,0338 g Na_2SO_4.

Berechnet für $C_{23}H_{16}ONNa + 4H_2O$:		Gefunden:
Na	5,52	5,54 % .

Das lufttrockene Salz enthält also Krystallwasser. Im Chlorcalciumexsiccator verloren 0,3953 g lufttrockenes Salz nach 60 Stunden 0,0551 g = 13,9 %, während sich für $3H_2O$ 13,0 % berechnen.

Sehr auffällig ist, daß das Salz bei diesem Wasserverlust eine citronengelbe Farbe annimmt. Im evakuierten Schwefelsäureexsiccator erreichte der Gewichtsverlust 16,1 %, während sich für $4H_2O$ 17,2 % berechnen. Hierbei verschwindet die Farbe wieder fast vollständig. Wenn der gefundene totale Wasserverlust hinter dem berechneten zurück-

bleibt, so dürfte dies daran liegen, daß das Salz an der Luft begierig Kohlensäure aufnimmt und dabei in Natriumcarbonat und freie Base sich spaltet. Besonders rasch findet dies statt beim Erhitzen im Toluolbad. Das über Chlorcalcium gelb gewordene Salz wird durch Wasseraufnahme an der Luft wieder farblos und dann im Exsiccator wieder gelb usf.

Ein Kaliumsalz kann man ebenfalls darstellen.

Jodmethylat. 0,5 g 2-(p-Oxyphenyl)-4,6-diphenylpyridin wurde mit 10 ccm Jodmethyl im Rohr 2 Stunden auf 120° erhitzt. Nach Vertreiben des Jodmethyls wurde die Substanz aus Alkohol umkrystallisiert in schönen, grüngelben, derben Krystallen vom Schmp. 208—210° erhalten. Verdünnte wäßrige Alkalilauge löst das Salz leicht mit gelbroter Farbe; mit Essigsäure wird aus dieser Lösung das unveränderte Jodid (Schmp. 209°) wieder abgeschieden.

0,1774 g gaben 4,5 ccm N bei 24° und 743 mm.
0,1946 g gaben 0,0995 g AgJ.

Berechnet für $C_{24}H_{20}ONJ$:		Gefunden:
N	3,01	2,91 %
J	27,29	27,64 „ .

Pikrat der quartären Base. Aus dem Jodmethylat in alkoholischer Lösung mit Natriumpikrat: gelbe Krystalle vom Schmp. 194°, die in Alkohol kaum löslich sind.

0,226 g gaben 19,3 ccm N bei 18° und 749 mm.

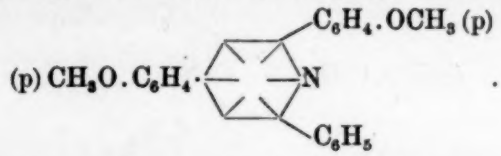
Berechnet für $C_{30}H_{22}O_8N_4$:		Gefunden:
N	9,88	9,87 % .

Acetylverbindung des 2-(p-Oxyphenyl)-4,6-diphenylpyridins (K.). Durch längeres Kochen mit Acetanhydrid erhalten und aus Äther–Methylalkohol umkrystallisiert: farblose Nadeln vom Schmp. 113—114°.

0,1434 g gaben 0,434 g CO_2 und 0,073 g H_2O.
0,1903 g gaben 6,8 ccm N bei 18° und 745 mm.

Berechnet für $C_{25}H_{19}O_2N$:		Gefunden:
C	82,19	82,54 %
H	5,20	5,69 „
N	3,83	4,1 „ .

2,4-Di-(p-anisyl)-6-phenylpyridin (Bu.),



Die alkoholische Suspension des 2,4-Di-(p-anisyl)-6-phenylpyryliumchlorideisensalzes[1]) wird mit Ammoniakgas gesättigt und so lange stehen gelassen, bis mit Alkali keine Rotfärbung mehr auftritt. Alsdann filtriert man entweder heiß vom Eisenschlamm ab, oder löst diesen durch eine entsprechende Menge Salzsäure. Die farblos abgeschiedene Pyridinverbindung wird schließlich aus Gasolin umkrystallisiert und in farblosen Warzen vom Schmp. 108—110° erhalten.

0,1192 g gaben 0,356 g CO_2 und 0,0625 g H_2O.

Berechnet für $C_{25}H_{21}O_2N$:		Gefunden:
C	81,74	81,46 %
H	5,72	5,87 „ .

Die Eisessiglösung der Base zeigt blaugrüne Fluorescenz, die unbegrenzt haltbar ist. In konzentrierter Schwefelsäure tritt zunächst ebenfalls blaugrüne Fluorescenz auf; sie ändert sich jedoch im Laufe von 2 Stunden über Blau nach Blauviolett.

Pikrat. Aus Alkohol citronengelbe Prismen vom Schmp. 174—176°.

0,2037 g gaben 16,45 ccm N bei 16° und 735 mm.

Berechnet für $C_{31}H_{24}O_9N_4$:		Gefunden:
N	9,39	9,26 % .

Bromwasserstoffsaures Salz. Aus der alkoholischen Lösung der Base mit konzentrierter Bromwasserstoffsäure, welche zuerst tropfenweise, dann im Überschuß zugegeben wurde. Feine farblose Nadeln, ohne scharfen Schmelzpunkt. Zur Analyse kurz mit Alkohol–Äther gewaschen und im Kalkexsiccator gewichtskonstant getrocknet.

0,1468 g verbrauchten 3,3 ccm $^1/_{10}$-n. $AgNO_3$.

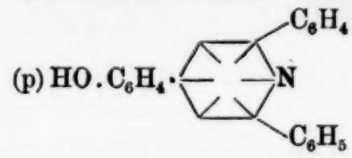
Berechnet für $C_{25}H_{22}O_2NBr$:		Gefunden:
Br	17,8	17,9 % (Se.).

Ein salzsaures Salz bildet sich ebenfalls, ist aber sehr leicht löslich.

---

[1]) W. Dilthey u. B. Burger, Ber. 54, 827 (1921).

2,4-Di-(p-oxyphenyl)-6-phenylpyridin (Bu. u. Se.),



2 g der oben beschriebenen methylierten Base wurden mit 12 ccm konzentrierter Salzsäure 4 Stunden auf 160—180° erhitzt. (Höheres Erhitzen bewirkt das Auftreten violetter harziger Substanz in geringer Menge, die noch nicht untersucht werden konnte.) Der Rohrinhalt wird in Alkohol aufgenommen, mit Ammoniak neutralisiert und mit Wasser gefällt. Ausbeute 1,8 g. Aus Alkohol fast farblose, oft einen Stich ins Gelbliche zeigende Nadeln, die bei 222° schmelzen.

0,1498 g gaben 0,4452 g CO_2 und 0,069 g H_2O.
0,1211 g gaben 4,6 ccm N bei 17° und 745 mm.

Berechnet für $C_{23}H_{17}O_2N$:		Gefunden:
C	81,47	81,08 %
H	5,05	5,15 „
N	4,01	4,38 „ .

Die mit Tierkohle gereinigte Base löst sich in Alkalien leicht und ohne Farbe auf. In konzentrierter Schwefelsäure fluoresciert sie blaugrün, grüner als die Dimethylverbindung, bei gelblicher Lösung, während in Eisessig bei gelblicher Lösung keine Fluorescenz mehr sichtbar wird.

Pikrat. Aus Alkohol citronengelbe Prismen. Schmp. 245°.

0,1472 g gaben 13 ccm N bei 26° und 738 mm.

Berechnet für $C_{29}H_{20}O_9N_4$:		Gefunden:
N	9,85	9,78 % .

Bromwasserstoffsaures Salz. Die Base wird mit Alkohol überschichtet, mit wäßriger Bromwasserstoffsäure bis zur Lösung versetzt und dann mit letzterer übersättigt. Gelbliche Nadelbüschel.

0,1198 g verbrauchten 2,9 ccm $^1/_{10}$-n. $AgNO_3$.

Berechnet für $C_{23}H_{18}O_2NBr$:		Gefunden:
Br	19,02	19,3 % .

Ein salzsaures Salz existiert ebenfalls.

Diacetylverbindung (Se.). Durch 2stündiges Kochen der Base mit Acetanhydrid und Natriumacetat. Aus Ligroin mit Tierkohle. Rein weiße Krystalle. Schmp. 140—141°.

0,1415 g gaben 0,3960 g CO_2 und 0,0629 g H_2O.
0,1348 g gaben 4,1 ccm N bei 17° und 748 mm.

Berechnet für $C_{27}H_{21}O_4N$:		Gefunden:
C	76,59	76,35 %
H	4,95	4,97 „
N	3,37	3,52 „ .

Die Analyse bestätigt also den Eintritt von zwei Acetylgruppen und daher auch die Entfernung der beiden Methyle bei der Behandlung mit Salzsäure im Rohr.

Pikrat der Diacetylverbindung. Aus Alkohol gelbe Nädelchen. Schmp. 172°.

0,1195 g gaben 9 ccm N bei 16° und 752 mm.

Berechnet für $C_{33}H_{24}O_{11}N_4$:		Gefunden:
N	8,56	8,8 % .

Dibenzoylverbindung des 2,4-Di-(p-oxyphenyl)-6-phenylpyridins (Se.).

Durch 2stündiges Kochen der Base mit Benzoylchlorid. Aus Alkohol farblose Nadeln. Schmp. 147—149°.

0,1218 g gaben 2,8 ccm N bei 14° und 739 mm.

Berechnet für $C_{37}H_{25}O_4N$:		Gefunden:
N	2,55	2,65 % .

Anlagerung von Jodmethyl an 2,4-Di-(p-oxyphenyl)-6-phenylpyridin.

Die Addition des Jodmethyls geschah durch 4stündiges Erhitzen im Rohr auf ca. 100°. Das Reaktionsprodukt muß sich in kaltem Alkohol leicht und ohne Rückstand auflösen. Gelbe Krystalle. Schmp. 193—194°. Löst sich in alkoholischem Kali mit gelbroter Farbe. Kann aus Alkohol–Äther kaum ohne Jodverlust umkrystallisiert werden.

0,1048 g gaben 0,0445 g AgJ.

Berechnet für $C_{24}H_{20}O_2NJ$:		Gefunden:
J	26,38	25,94 % .

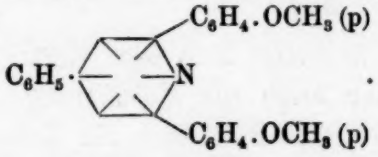
Pikrat des 2,4-Di-(p-oxyphenyl)-6-phenyl-1-methylpyridiniums (Si.).

Aus dem Jodmethylat mit Natriumpikrat in alkoholischer Lösung. Gelbe Nadeln. Verändert sich bei 134°, schmilzt aber erst bei 198—200°.

0,1076 g gaben 9 ccm N bei 16° und 738 mm.

Berechnet für $C_{30}H_{22}O_2N_4$:		Gefunden:
N	9,62	9,59 %.

2,6-Di-(p-methoxyphenyl)-4-phenylpyridin (Bu.),



Durch Einleiten von Ammoniak in die heiße alkoholische Suspension des 2,6-Di-(p-anisyl)-4-phenylpyryliumchlorideisensalzes[1]) erhält man bald sich abscheidendes Eisenhydroxyd, während die Pyridinbase aus der Lösung beim Erkalten sich abscheidet. Durch Wasser entfernt man geringe Mengen Ammoniumchlorid, durch wenig Säure noch mitgerissenes Eisen. Aus Gasolin feine, seidenglänzende Nadeln vom Schmp. 133–134°. Mischprobe mit Base 11 war schon bei 112° geschmolzen.

0,1833 g gaben 0,5486 g CO_2 und 0,0976 g H_2O.

Berechnet für $C_{25}H_{21}O_2N$:		Gefunden:
C	81,74	81,65 %
H	5,72	5,96 „ .

Die Base ist in den meisten Lösungsmitteln, auch in Äther, gut löslich, in Alkohol und Gasolin jedoch erst in der Hitze. Die Fluorescenz in Eisessig ist grünblau, in konzentrierter Schwefelsäure deutlich grüner (blaugrün). Die Fluorescenzfarbe in Eisessig ist von derjenigen des 2,4-Di-(p-methoxyphenyl)-6-phenylpyridin nicht zu unterscheiden.

Pikrat. Aus Alkohol gelbe Nadeln. Schmp. 193—194°.

0,0346 g gaben 3,2 ccm N bei 14° und 747 mm.

Berechnet für $C_{32}H_{24}O_9N_4$:		Gefunden:
N	9,21	9,25 % (Si).

Hydrochlorid. Aus heißer alkoholischer Lösung der Base mit konzentrierter Salzsäure bis zur Trübung grüngelbliche Nadeln, löslich in Alkohol mit intensiv blaugrüner Fluorescenz. Falls das Salz nicht mit Alkohol–Äther gewaschen wird, haftet überschüssige Salzsäure ihm an; es muß alsdann im Toluolbad gewichtskonstant getrocknet werden. Der Schmelzpunkt ist unscharf zwischen 138 und 155°.

[1]) Dies. Journ. [2] **95**, 119 (1917).

0,0514 g verbrauchten 1,27 ccm $^1/_{10}$-n-$AgNO_3$.

Berechnet für $C_{25}H_{22}O_2NCl$:		Gefunden:
Cl	8,8	8,76 %.

Hydrobromid. Darstellung und Eigenschaften sind wie beim Hydrochlorid. Grüngelbliche Nadeln. Schmp. gegen 160° (unscharf).

0,056 g verbrauchten 1,28 ccm $^1/_{10}$-n. $AgNO_3$.

Berechnet für $C_{25}H_{22}O_2NBr$:		Gefunden:
Br	17,86	18,26 %.

Die Bildung eines Jodmethylats dieser Base bei 110—120° im Rohr konnte deutlich beobachtet werden. Die Unbeständigkeit desselben verhinderte jedoch eine Reinigung.

2,6-Di-(p-oxyphenyl)-4-phenylpyridin (Bu. und Si.).

Obige Methoxyverbindung wird durch 4 stündiges Erhitzen mit konzentrierter Salzsäure auf 160—170° im Rohr entmethyliert. Danach besteht der Rohrinhalt aus goldgelben Blättchen des Chlorids, aus welchem die Base mit Ammoniak abgeschieden wird. Aus Alkohol fast farblose, seidenglänzende Nädelchen. Schmp. 228—229°. Im Toluolbad gewichtskonstant getrocknet.

0,173 g gaben 6,35 ccm N bei 18° und 733 mm.

Berechnet für $C_{23}H_{17}O_2N$:		Gefunden:
N	4,1	4,15 %.

Die Base löst sich in Alkali farblos, in Eisessig gelb, ohne Fluorescenz. Mit konzentrierter Schwefelsäure färbt sie sich intensiv gelb, geht langsam in gelbe Lösung, die nur noch schwach blaustichiggrüne Fluorescenz zeigt.

Dikaliumsalz. Eine konzentrierte alkoholische Lösung der Dioxyverbindung (1 Mol.) wurde mit einer konzentrierten alkoholischen Lösung reinen Kaliumhydroxyds (1$^1/_2$ Mol.) versetzt. Nach einiger Zeit wurde der aus verfilzten, farblosen Nadeln bestehende Krystallbrei scharf abgesaugt und mit wenig Alkohol ausgewaschen. Das Salz löst sich in Wasser augenblicklich, auch in Alkohol ist es verhältnismäßig leicht löslich. Einen scharfen Schmelzpunkt besitzt es nicht, färbt sich aber beim Erhitzen gelb, ähnlich dem Natriumsalz des 2-(p-Oxyphenyl)-4,6-diphenylpyridins.

0,1937 g (exsiccatortrocken) verlieren beim Erhitzen (2 Stunden) im Toluolbad unter Gelbwerden 0,020 g, dies entspricht ungefähr 3 Mol. Wasser (oder 1 Mol. Alkohol).

0,1683 g (toluolbadtrocken) ergaben beim Abrauchen mit konzentrierter Schwefelsäure 0,0721 g K_2SO_4.

Berechnet für $C_{23}H_{15}O_2NK_2$:		Gefunden:
K	18,79	19,23 %.

Pikrat. Aus Alkohol orange Krystalle. Schmp. 256°.

0,1392 g gaben 11,6 ccm N bei 14° und 753 mm.

Berechnet für $C_{29}H_{20}O_9N_3$:		Gefunden:
N	9,86	9,82 %.

Hydrochlorid. Erhalten durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die alkoholische Lösung der Base. Gelbe Nadeln ohne bestimmten Schmelzpunkt.

0,1154 g verbrauchten 3,0 ccm $^1/_{10}$-n. $AgNO_3$.

Berechnet für $C_{24}H_{19}O_2NCl$:		Gefunden:
Cl	9,15	9,22 %.

Hydrobromid. Ganz analog dem vorigen. Gelbe Krystalle.

0,1616 g verbrauchten 3,84 ccm $^1/_{10}$-n. $AgNO_3$.

Berechnet für $C_{23}H_{20}O_2NBr$:		Gefunden:
Br	18,93	18,99 %.

2,6-Di-(p-oxyphenyl)-4-phenyl-1-methylpyridiniumjodid (Si.).

1,5 g Base wurden mit überschüssigem Jodmethyl drei Stunden auf 90—100° erhitzt. Nach Abgießen des Jodmethyls wurde der braungelbe krystallinische Rohrinhalt sorgfältig mit Äther gewaschen. Schmp. 228—229° unter Aufblähen. Da der Schmelzpunkt beim Umlösen stark fällt, wurde die Substanz so analysiert.

0,1180 g gaben 0,0574 g AgJ.

Berechnet für $C_{24}H_{20}O_2NJ$:		Gefunden:
J	26,37	26,29 %.

Das Jodmethylat löst sich in alkoholischem Alkali mit gelbroter Farbe.

Pikrat des 2,6-Di-(p-oxyphenyl)-4-phenyl-1-methylpyridiniums.

Aus dem Jodmethylat mit der berechneten Menge pikrinsauren Natriums. Aus Alkohol orangegelbe Krystalle, Schmp. 250—252°. Da der Schmelzpunkt dieses Pikrats dem des Pikrats der tertiären Base (Schmp. 256°) ziemlich nahe kommt und ein Methylverlust beim Umsetzen nicht ausgeschlossen war, wurde festgestellt, daß die Mischprobe beider Pikrate schon gegen 233° geschmolzen war.

0,0762 g gaben 6,5 ccm N bei 17° und 744 mm.

Berechnet für $C_{30}H_{22}O_9N_4$:		Gefunden:
N	9,62	9,76 %.

2,6-Di(p-acetoxyphenyl)-4-phenylpyridin (Si.).

Die entmethylierte Base wurde mit Essigsäureanhydrid und etwas Natriumacetat 2 Stunden gekocht. Die mit Wasser abgeschiedenen braunen Krusten wurden aus Ligroin farblose Krystalle vom Schmp. 147—148°.

0,0988 g gaben 2,9 ccm N bei 13° und 739 mm.

Berechnet für $C_{27}H_{21}O_4N$:		Gefunden:
N	3,31	3,33 %.

Pikrat. Voranstehende Diacetylverbindung ergab aus Alkohol mit Pikrinsäure gelbe Prismen vom Schmp. 157—159°.

0,0769 g gaben 6,1 ccm N bei 17° und 730 mm.

Berechnet für $C_{33}H_{24}O_{11}N_4$:		Gefunden:
N	8,59	8,97 %.

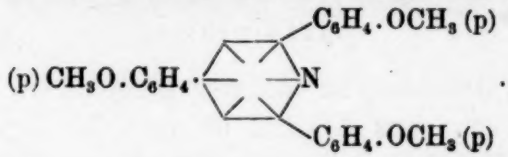
Dibenzoylverbindung des 2,6-Di-(p-oxyphenyl)-4-phenylpyridins (Si.).

Die Benzoylierung der Base geschah in Pyridinlösung. Die mit Äther gereinigte Verbindung wurde schließlich aus Alkohol in farblosen Krystallen vom Schmp. 206—207° erhalten.

0,0926 g gaben 2,1 ccm N bei 17° und 746 mm.

Berechnet für $C_{37}H_{24}O_4N$:		Gefunden:
N	2,56	2,62 %.

2,4,6-Tri-(p-methoxyphenyl)-pyridin (I.),



Aus dem Eisensalz des 2,4,6-Tri-(p-methoxyphenyl)-pyryliumchlorids[1]) mit alkoholischem Ammoniak, eventuell durch Erhitzen, bis mit Alkali keine Rotfärbung mehr auftrat. Weiße, seidenglänzende Nädelchen aus Alkohol, die bei 133° schmelzen. Unlöslich in Wasser, leicht in Aceton, Äther, Benzol, schwerer in Alkohol. Die Lösung in Eisessig zeigt grünblaue, in konzentrierter Schwefelsäure blaugrüne Fluorescenz.

0,1264 g gaben 0,3648 g CO_2 und 0,0636 g H_2O.
0,1901 g gaben 6 ccm N bei 14° und 739 mm.

Berechnet für $C_{26}H_{23}O_3N$:		Gefunden:
C	78,58	78,71 %
H	5,79	5,63 „
N	3,53	3,65 „ .

Pikrat. Aus Alkohol gelbe Nadeln vom Schmp. 196°.

0,1353 g gaben 10,7 ccm N bei 17° und 743 mm.

Berechnet für $C_{32}H_{26}N_4O_{10}$:		Gefunden:
N	8,95	9,1 %.

Salzsaures Salz. Aus einer alkoholischen Lösung der Base mit konzentrierter Salzsäure in feinen, blaßgelben, langen Nadeln erhalten. Auch hier liegt vermutlich ein mehr als 1 Mol. Salzsäure enthaltendes Salz vor, denn nach mehrstündigem Trocknen im Toluolbad ergab sich noch ein Chlorgehalt von 10,4 %, während die Formel $C_{26}H_{24}O_3NCl$ 8,1 % verlangt. Ferner spricht hierfür das Verhalten bei der Schmelzpunktsbestimmung. Hierbei findet zwischen 90 und 100° Salzsäureabgabe statt unter Gelbfärbung, während ein Schmelzfluß erst über 150° beobachtet wird. Gewichtskonstanz erreicht die Verbindung erst nach wochenlangem Stehen im evakuierten Exsiccator, wobei sie citronengelb wird. Sie ist unlöslich in Wasser, an welches sie rasch Salzsäure abgibt.

0,193 g verbrauchten 4,3 ccm $^1/_{10}$-n. $AgNO_3$ = 7,9 % Cl.

[1]) Dies. Journ. [2] 95, 116 (1917). Dieses Salz wird am besten aus 4,4'-Dimethoxybenzalacetophenon und 4-Methoxyacetophenon mit Eisenchlorid erhalten.

In ganz analoger Weise wurde das bromwasserstoffsaure Salz als gelbe Nadeln erhalten. Dieselben verlieren gegen 150° Bromwasserstoff unter Gelberwerden, schmelzen jedoch erst gegen 190° unscharf. Nach wochenlangem Stehen im Vakuum verbrauchten

0,1495 g 3,2 ccm $^1/_{10}$-n. $AgNO_3$.

Berechnet für $C_{26}H_{24}O_3NBr$:		Gefunden:
Br	16,73	17,1 %.

Jodmethylat. Die Base addiert Jodmethyl beim Erhitzen im Rohr auf 90—100°. Das Additionsprodukt schmilzt bei etwa 148°, ist unlöslich in Äther, kann aber nicht ohne Veränderung umkrystallisiert werden.

2,4,6-Tri-(p-oxyphenyl)-pyridin (I.).

2,4,6-Tri-(p-methoxyphenyl)-pyridin wird durch 6 stündiges Erhitzen mit konzentrierter Salzsäure auf 160—170° im Rohr erhalten. Aus Alkohol mit Tierkohle gereinigt bildet es gelblichweiße Nädelchen, die bei 282° schmolzen. Die Verbindung ist in organischen Solvenzien leicht löslich, in kaltem Wasser unlöslich, in heißem löst sie sich in geringer Menge und krystallisiert daraus in mikroskopisch feinen Kryställchen.

In wäßrigen Alkalien ist sie löslich, jedoch haben wir kein Alkalisalz hergestellt. Ammoniak und Pyridin haften ihr hartnäckig an. Über die Fluorescenz siehe Tabelle.

0,1533 g gaben 5,5 ccm N bei 17° und 725 mm.

Berechnet für $C_{23}H_{17}O_3N$:		Gefunden:
N	3,94	4,02 %.

Pikrat. Trioxytriphenylpyridin liefert ein Pikrat, dessen Reinigung jedoch recht schwierig ist. Obwohl nämlich sein Schmelzpunkt gegen 293° gefunden wurde, ist es in allen organischen Solvenzien äußerst leicht löslich.

0,1898 g gaben 16,2 ccm N bei 24° und 738 mm.

Berechnet für $C_{29}H_{20}O_{10}N_4$:		Gefunden:
N	9,58	9,52 %.

Salzsaures Salz. Aus Alkohol mit konzentrierter Salzsäure; gelbe glänzende Nadeln. Schmp. 253° (unscharf). Löslich in Eisessig, Alkohol und auch in Wasser, in dem es sich jedoch alsbald zersetzt unter Abscheidung der Base.

0,2092 g (toluolbadtrocken) verbrauchten 5,3 ccm $^1/_{10}$-n. $AgNO_3$.

Berechnet für $C_{23}H_{18}O_3NCl$:		Gefunden:
Cl	9,1	8,9 %.

Hydrobromid. Feine, gelbe Nadeln. Schmp. 334° (unscharf). Ist dem Chlorid in allem analog.

0,2122 g verbrauchten 4,95 ccm $^1/_{10}$-n. $AgNO_3$.

Berechnet für $C_{23}H_{18}O_3NBr$:		Gefunden:
Br	18,33	18,64 %.

Jodmethylat. Durch Erhitzen der Base mit Jodmethyl im Rohr auf 90—100°. Gelbe prismatische Krystalle, die gegen 228—230° schmelzen. Löst sich in alkoholischem Alkali mit braunroter Farbe, die beim Ansäuern mit Essigsäure wieder verschwindet.

Triacetylderivat des 2,4,6-Tri-(p-oxyphenyl)-pyridins (I.).

2 g 2,4,6-Tri-(p-oxyphenyl)-pyridin wurden mit 10 ccm Acetanhydrid und etwas geschmolzenem Natriumacetat zwei Stunden gekocht. Das mit Wasser erzielte Öl wurde erst mit Alkohol fest. Eine anhaftende Verunreinigung konnte durch Umlösen aus Ligroin beseitigt werden. Farblose Prismen. Schmp. 158°.

0,159 g gaben 0,4208 g CO_2 und 0,066 g H_2O.

Berechnet für $C_{29}H_{23}O_6N$:		Gefunden:
C	72,35	72,17 %
H	4,78	4,64 „ .

Pikrat der Acetylverbindung. Aus Alkohol gelbe, glänzende Nadeln. Schmp. 182°.

0,2426 g gaben 17,3 ccm N bei 22° und 737 mm.

Berechnet für $C_{35}H_{26}O_9N_4$:		Gefunden:
N	7,9	8,0 %.

Beiträge zur Chemie des Fettes von Caballus equus;

von

A. Heiduschka und **A. Steinruck.**

(Eingegangen am 9. Mai 1921.)

Das zu unseren Untersuchungen verwandte Pferdefett wurde aus dem von verschiedenen Körperteilen des Pferdes stammenden Fettgewebe gewonnen, indem das Gewebe in kleine viereckige Würfel zerschnitten und in der üblichen Weise im Wasserbade ausgeschmolzen wurde. Es bildete somit eine Durchschnittsprobe aus den verschiedenen Teilen. Das noch warme Fett wurde hierauf durch einen Heißwassertrichter filtriert und erstarrte beim Erkalten zu einer weichen, dem Schweineschmalz ähnlichen Masse. Es hatte einen angenehmen Geruch und Geschmack und eine schöne gelbliche Farbe.

Der Schmelzpunkt des Fettes lag bei 32,3°. Nach einigen Wochen langem Stehen schied es sich in einen flüssigen und einen festen Anteil.

Das spezifische Gewicht, mit dem Sprengelschen Pyknometer ausgeführt, ergab bei $15^0 = 0{,}9224$, bei $25^0 = 0{,}9135$.

Die Refraktometerzahl wurde mit dem Zeissschen Butterrefraktometer festgestellt. Sie betrug bei $40^0 = 53{,}7$; daraus berechnet sich der Brechungsexponent $N_{D^{40}} = 1{,}4617$. Die Säurezahl war 2,62.

Die Verseifungszahl ergab sich unter sechs Versuchen zu 203,42—204,48; im Mittel zu 203,95.

Die Reichert-Meisslsche Zahl war 0,417, die Polenskesche Zahl 0,375.

Die Jodzahl, nach der Vorschrift des D. A. B.V. ausgeführt, ergab folgende Resultate:

a) Nach 2 stündiger Einwirkungsdauer der Jodlösung:

1. 0,861 g Fett verbrauchten $^1/_{10}$-n. Jodlösung = 50,95
   Gefundene Jodzahl . . . . . = 75,11.

2. 0,876 g Fett verbrauchten $^1/_{10}$-n. Jodlösung = 51,92
Gefundene Jodzahl . . . . . = 75,23.
Im Mittel also Jodzahl = 75,17.

b) Nach 18 stündiger Einwirkungsdauer der Jodlösung:
0,632 g Fett verbrauchten $^1/_{10}$-n. Jodlösung = 37,67
Gefundene Jodzahl . . . . . = 75,65.
Die Jodzahl beträgt also 75,17.

Die Hehnersche Zahl wurde zu 95,45 gefunden.

Die Hexabromidprobe, nach Hehner und Mitchell[1]), ergab eine weiße Trübung und zeigte somit an, daß ungesättigte Fettsäuren vorliegen mußten.

Die Elaidinprobe verlief stark positiv und deutete somit auf das Vorhandensein von Ölsäure hin.

Die Acetylzahl und die Acetylsäurezahl wurde nach Benedikt-Ulzer[2]) ausgeführt. Erstere betrug 14,02, letztere 6,93.

Folgende Farbenreaktionen wurden ausgeführt:

1. Mit Furfurol–Salzsäure nach Baudouin geschüttelt, nahm das Fett eine braune Farbe an.

2. Mit Salpetersäure (D. = 1,4) behandelt, trat eine tief dunkelbraune Färbung des Fettes ein.

3. Die Wellmannsche Probe mit phosphormolybdänsaurem Natrium und Salpetersäure zeigte eine zeißiggrüne Farbe, die durch Ammoniak in Schmutzigweiß überging.

Die Gesamtfettsäuren des Pferdefettes.

Da die Reichert-Meisslsche Zahl sehr niedrig war, so waren nur Spuren flüchtiger, wasserlöslicher Fettsäuren vorhanden, die vernachlässigt werden konnten.

a) Darstellung der Gesamtsäuren.

Zur Darstellung der Gesamtfettsäuren und deren quantitative Bestimmung wurden 7,107 g Fett mit 20 ccm 50 prozent. alkoholischer Kalilauge auf dem Wasserbade verseift, der Alkohol nach der Verseifung verjagt und die Seife mit 10 prozent. Salzsäure zerlegt. Die in Freiheit gesetzten Fettsäuren wurden

[1]) The Analyst 1898, S. 313.
[2]) Analyse der Fette S. 144; Monatsh. f. Chemie 8, 40.

mit Äther gut ausgeschüttelt, der Äther durch wiederholtes Waschen mit Wasser von der Salzsäure befreit und hierauf im trockenen CO_2-Strom abdestilliert. Die zurückgebliebenen Fettsäuren wurden dann unter vermindertem Druck und bei mäßiger Wärme getrocknet bis zur Gewichtskonstanz. Es wurden 6,763 g Gesamtfettsäuren erhalten, das sind 95,16% des Öles. Sie erstarrten während des Trocknens zu einer festen Masse, von der sich einzelne weiße Partikelchen besonders abhoben.

Die Jodzahl der Gesamtfettsäuren, nach der Vorschrift des D. A. B. V. bestimmt, ergab sich zu 77,25 nach 18 Stunden.

0,611 g Fettsäuren verbrauchten $^1/_{10}$-n. Jodlösung.
37,19 ccm = 77,25.

Die Jodzahl aus der Jodzahl des Fettes (75,17) und dem Prozentgehalt des Öles an Gesamtfettsäuren (95,16) nach der folgenden Gleichung berechnet ergab 78,9:

$$95{,}16 : 75{,}17 = 100 : x.$$

Die bei der Bestimmung etwas niedriger gefundene Jodzahl läßt sich daraus erklären, daß bei der Darstellung der Gesamtfettsäuren sich jedenfalls Spuren Oxysäuren gebildet haben.

Die Verseifungszahl der Gesamtfettsäuren wurde zu 214,4 gefunden aus:

1,1282 g Fettsäure verbrauchten 8,623 ccm $^1/_2$-n. alkohol. Kalilauge.

Das Molekulargewicht berechnet sich hieraus zu:

$$\frac{1{,}1282 \cdot 1000}{4{,}311} = 261{,}7.$$

Auch das mittlere Molekulargewicht nebst der Verseifungszahl der Gesamtfettsäuren lassen sich berechnen nach Arnold[1]):

1. Die Verseifungszahl aus der Verseifungszahl des Öles nach der Gleichung:

$$\frac{203{,}95}{1 - 203{,}95 \cdot 0{,}0002258} = x; \quad x = 214{,}0.$$

2. Das mittlere Molekulargewicht aus der berechneten Verseifungszahl:

$$M \cdot 214{,}0 = 56100; \quad M = 262{,}1.$$

[1]) Z. f. Nahrungs- u. Genußmittel 1905, S. 1, 12.

Auch hier stimmten die gefundenen und die berechneten Werte sehr gut miteinander überein.

b) Qantitative Trennung der Gesamtfettsäuren in gesättigte und ungesättigte.

Zuerst wurde das Verfahren nach Varrentrapp, durch Lewkowitsch[1]) verbessert, angewandt.

Diese mehrfach ausgeführte Trennung lieferte aber keine übereinstimmenden Resultate.

Folgende Methode, von Heiduschka und Felser[2]) schon angewandt, lieferte bessere Werte:

Die Gesamtfettsäuren werden in 100 ccm Äther gelöst und mit so viel alkoholischem Bleiacetat gefällt, als noch ein Niederschlag entsteht; denn es genügt schon, nur die gesättigten Fettsäuren in ihre Bleiseifen überzuführen. Der Niederschlag, der sich rasch absetzt, ohne an den Wänden zu kleben, wird abfiltriert, die ätherisch-alkoholische Lösung im Scheidetrichter mit Salzsäure zerlegt, von der Salzsäure getrennt und mit Wasser gewaschen, wobei auch der Alkohol mit fortgenommen wird. Die ätherische Lösung der so erhaltenen ungesättigten Fettsäuren wird dann über entwässertem Natriumsulfat gut getrocknet, der Äther im CO_2-Strom abdestilliert und die zurückgebliebenen ungesättigten Fettsäuren im Vakuum von den letzten Spuren Äther befreit, getrocknet und gewogen.

Die auf dem Filter zurückgebliebenen Bleiseifen der gesättigten Fettsäuren werden analog behandelt.

Nach dieser Methode erhielten wir folgende Werte:

1. 1,4741 g Gesamtfettsäuren gaben 0,9165 g ungesättigte Säuren, d. i. 62,17%, und 0,5565 g gesättigte Säuren, d. i. 37,75%.
2. 1,4627 g Gesamtfettsäuren gaben 0,9308 g ungesättigte Säuren, d. i. 63,64%, und 0,5308 g gesättigte Säuren, d. i. 36,29%.

Letzterer Befund dürfte dem Gehalt des Fettes an ungesättigten Fettsäuren am nächsten kommen.

Die Jodzahl der ungesättigten Fettsäuren wurde zu 116,16 gefunden:

0,2176 g ungesättigte Säuren verbrauchten $^1/_{10}$-n. Jodlösung = 19,92 ccm. Jodzahl = 116,16.

---

[1]) Chem. Technol. d. Fette, Öle u. Wachse Bd. I, S. 379 (1905).

[2]) Z. U. N. G. 38, 259.

Die Jodzahl der festen Fettsäuren wurde zu 3,8 gefunden:

Angewendet: 0,4774 g. Verbrauchte $^1/_{10}$-n. Jodlösung = 1,49 ccm. Jodzahl = 3,8.

Aus der kleinen Jodzahl der festen Fettsäuren, die ja theoretisch 0 sein müßte, kann man ersehen, daß die Trennung in gesättigte und ungesättigte ziemlich genau ist.

Das Pferdefett besteht demnach, da die Hehnersche Zahl 95,45, und das Unverseifbare, wie später festgestellt, 0,43 % beträgt, aus:

$(95{,}45 - 0{,}43) : 100 = x : 63{,}64$; $x = 60{,}47$ % flüssigen und

$95{,}45 - 60{,}47 = 34{,}55$ % festen Fettsäuren.

A. Die ungesättigten Fettsäuren des Pferdefettes.

1. Gewinnung dieser Säuren aus dem Fette.

Zur Gewinnung größerer Mengen ungesättigter Säuren aus dem Fette zwecks weiterer Verarbeitung wurde das von Lewkowitsch[1]) empfohlene Verfahren nach Tortelli und Ruggeri angewandt.

Die auf diese Weise aus 80 g Fett erhaltene Bleiseife wurde, nachdem sie gut gewaschen und wieder vom Wasser befreit worden war, zerkleinert, mit 660 ccm Äther in einem trockenen Kolben so lange geschüttelt, bis die Seife gleichmäßig zu einem Brei zerfallen war, und hierauf am Rückflußkühler erhitzt. Die in Lösung gegangenen Bleiseifen der ungesättigten Fettsäuren wurden noch 2 Stunden in Wasser von 10° gestellt, dann durch ein Faltenfilter in einen Kolben filtriert, dieser mit Äther vollständig aufgefüllt und noch 12 Stunden bei 10° gehalten. Nach Abfiltrieren von den ausgefallenen Bleiseifen fester Fettsäuren wurde die ätherische Lösung mit Salzsäure zerlegt, mit Wasser gewaschen, über entwässertem Natriumsulfat getrocknet, der Äther im CO_2-Strom abdestilliert, die so erhaltenen ungesättigten Fettsäuren im Vakuum getrocknet und gewogen. Die Ausbeute betrug gegen 45 g.

Die unlöslichen Bleiseifen der festen Fettsäuren wurden für die spätere Untersuchung zurückgestellt.

---

[1]) Chem. Technol. d. Öle, Fette u. Wachse Bd. I, S. 384 (1905).

2. Oxydation der ungesättigten Fettsäuren und Identifizierung der einzelnen Oxydationsprodukte.

30 g der flüssigen Fettsäuren wurden mit 36 g einer etwa 45 prozent. Kalilauge (D. = 1,27) neutralisiert und in 2 Liter ausgekochtem, destilliertem Wasser gelöst. In diese Seifenlösung wurde unter stetem Umrühren 2 Liter einer $1^1/_2$ prozent. Kaliumpermanganatlösung in dünnem Strahle eingegossen, wobei ständig mit Eis gekühlt wurde, damit die Temperatur nicht über 10° steige. Nach 10stündigem Stehen wurde aus Natriumthiosulfat und verdünnter Schwefelsäure frisch bereitetes SO_2 eingeleitet, bis das dunkle Gemisch sauer reagierte. Der noch ungelöste Braunstein löste sich nach längerem Stehen unter häufigem Umschütteln vollkommen auf, während ein rein weißer, voluminöser Niederschlag sich langsam absetzte. Nach Stehenlassen über Nacht wurde der Niederschlag abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Das Filtrat wurde vorläufig zurückgestellt. Die Ausbeute betrug 20 g. Zur Reinigung und Entfernung von Nichtoxysäuren und sekundären Oxydationsprodukten wurde mit Petroläther im Soxhletapparat erschöpft (etwa 3 Stunden). Der Rückstand war rein weiß. Es hatten sich in Petroläther 2,2 g einer dunkelgelben, wachsartigen Masse gelöst mit dem Schmp. 40,5°, die Jodzahl davon betrug 16,98.

Die Gesamtausbeute an Oxysäuren betrug demnach 20,0 − 2,2 = 17,8 g, d. i. 59,33% der flüssigen Fettsäuren.

a) In Äther löslicher Anteil.

Die so gereinigten, ganz weißen Oxysäuren wurden mit Äther im Soxhletapparat so lange extrahiert, bis nichts mehr in Lösung ging (ungefähr 50 Stunden). Es wurden 6 g Dioxystearinsäure erhalten mit dem Schmp. 128,5°, der aber nach Umkrystallisieren in Alkohol auf 131,5° stieg. Die Krystalle zeigten unter dem Mikroskop das Bild des rhombischen Systems, und zwar herrschten vor das rhombische Prisma und rhombische Pyramiden.

Die Verseifungszahl betrug 176,9:

0,2069 g verbrauchten 13,05 ccm $^1/_{20}$-n. KOH.

Das Molekulargewicht gefunden 317,1, berechnet für $C_{18}H_{36}O_4$ 316.

0,1882 g gaben 0,4701 g CO_2 und 0,1903 g H_2O.

Berechnet für $C_{18}H_{36}O_4$:		Gefunden:
C	68,35	68,13 %
H	11,39	11,31 „ .

1. Bestimmung der Acetylsäurezahl:

0,3983 g verbrauchten $^1/_{20}$-n. Kalilauge = 1,562 ccm, daraus berechnet sich die Säurezahl 110,0.

2. Bestimmung der Acetylverseifungszahl:

0,3983 g wurden mit 64,45 ccm $^1/_{20}$-n. Kalilauge verseift, die überschüssige Lauge mit 22,2 ccm $^1/_{20}$-n. HCl zurücktitriert. Die Verseifungszahl berechnet sich daraus zu 297,6.

Die Acetylzahl ist demnach (297,6 − 110,0) = 187,6.

Das Verhältnis der Säurezahl zur Acetylzahl 110 : 187 ist annähernd $^1/_2$; daraus folgt, daß zwei Acetylgruppen an Stelle von OH-Gruppen getreten sind. Die Säure ist also eine Dioxystearinsäure.

b) In Äther unlöslicher Anteil.

Der bei der Gewinnung der Dioxystearinsäure mit Petroläther und Äther behandelte unlösliche Rückstand wurde getrocknet und dann siebenmal mit je 2 Liter Wasser ausgekocht und heiß filtriert. Nach dem Erkalten dieser Lösungen hatten sich flockige Niederschläge abgesetzt, die aus Eisessig umkrystallisiert wurden. Die Schmelzpunkte der einzelnen Fraktionen ergaben folgendes Bild:

1. Fällung	= 1,193 g,	Schmelzpunkt	= 159°
2. „	= 0,5022 g,	„	= 153°
3. „	= 0,2755 g,	„	= 151°
4. „	= 0,1207 g,	„	= 131°
5. „	= 0,2091 g,	„	= 131°
6. „	= 0,2345 g,	„	= 134°
7. „	= 0,1221 g,	„	= 132°

Die ersten 3 Fällungen wurden vereinigt und noch zweimal aus Eisessig umkrystallisiert, wobei der Schmelzpunkt auf 168° stieg und dort konstant blieb. Die so erhaltene Substanz war ein seidenglänzendes, sich fettig anfühlendes krystallinisches Pulver, das unter dem Mikroskop die Formen von typisch rhombischen Prismen, vermischt mit Nadeln, zeigte. Sie war in kaltem Alkohol schwer, in heißem absoluten Alkohol

und heißem Eisessig leicht löslich und zeigte somit das Verhalten der Sativinsäure, einer Tetraoxystearinsäure.

Die Verseifungszahl ergab sich zu 159,5 aus:

0,1231 g verbrauchten $^1/_{20}$-n. Kalilauge = 7,0 ccm.

Das Molekulargewicht gefunden 351,7, berechnet für Sativinsäure, $C_{18}H_{32}O_2(OH)_4$, 348,0.

0,1441 g gaben 0,3198 g CO_2 und 0,1345 g H_2O.

Berechnet für $C_{18}H_{36}O_6$:		Gefunden:
C	62,08	61,94 %
H	10,40	10,44 „ .

Die Fällung 4 mit 7 wurden ebenfalls vereinigt und umkrystallisiert. Der Schmelzpunkt blieb auf 131,5° stehen. Die Verseifungszahl stimmte mit dem der früher gewonnenen Dioxysäure überein.

c) In Wasser gelöst gebliebene Oxydationsprodukte.

Die bei der Gewinnung der Oxysäuren gelöst gebliebenen Oxydationsprodukte ließen sich infolge ihrer geringen Mengen nicht rein isolieren. Nach dem Eindampfen des neutralisierten Filtrats schieden sich beim Ansäuern kleine Mengen einer dunklen, salbenartigen Masse aus, die sich fast vollständig in Äther löste und ihrem ganzen Verhalten nach aus einem Gemisch sekundärer Oxydationsprodukte bestand.

3. Darstellung und Trennung der Bromderivate der ungesättigten Fettsäuren.

40 g flüssige Fettsäuren, nach Tortelli und Ruggeri dargestellt, wurden in 225 ccm Eisessig und 70 ccm Äther gelöst und mit einer Mischung von 1 Teil Brom und 2 Teilen Eisessig unter stetiger Kühlung tropfenweise versetzt, bis die Lösung die Bromfarbe angenommen hatte. Dabei wurde darauf gesehen, daß die Temperatur nicht über 10° stieg. Nach Verbrauch von 24 ccm Brommischung war die Reaktion vollendet. Hierauf wurde die Lösung über Nacht bei 0° stehen gelassen. Es hatte sich am anderen Tage ein krystallinischer Körper abgeschieden.

a) In Äthereisessig unlösliches Bromprodukt.

Der entstandene Niederschlag wog 2,9 g. Es war nach Verhalten und Analyse Linolensäurehexabromid.

Löslichkeit: Unlöslich in Wasser, schwerlöslich in kaltem Alkohol, Äther, Eisessig und Petroläther, leichtlöslich in heißem Alkohol und Eisessig. Beim Abkühlen fiel die Substanz in voluminösen Flocken wieder aus. Aus Benzol konnte man sie in mikroskopisch kleinen Nadeln erhalten. Der Schmelzpunkt war nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol scharf 177°.

I. 0,2092 g gaben 0,3100 g AgBr.
II. 0,2493 g gaben 0,3712 g AgBr.

	Berechnet für $C_{18}H_{30}O_2Br_6$:	Gefunden: I.	II.
Br	63,32	63,06	63,34 % .

0,1998 g gaben 0,2068 g CO_2 und 0,0725 g H_2O.

Berechnet für $C_{18}H_{30}O_2Br_6$:		Gefunden:
C	28,51	28,24 %
H	4,07	4,06 „ .

Molekulargewichtsbestimmung:

Die Bestimmung wurde nach Farnsteiner[1]) ausgeführt.

I. 0,106 g verbrauchten 1,398 ccm $^1/_{10}$-n. KOH.
II. 0,1433 g verbrauchten 1,89 ccm $^1/_{10}$-n. KOH.

	Berechnet für $C_{18}H_{30}O_2Br_6$:	Gefunden: I.	II.
M	757,5	758,3	758,2 .

Zur Darstellung des Kaliumsalzes wurde die Säure in Alkohol gelöst und mit überschüssiger weingeistiger Kalilauge versetzt, der Niederschlag mit Alkohol gewaschen und bei 100° getrocknet.

0,1433 g gaben 0,0141 g K_2SO_4.

Berechnet für $C_{18}H_{29}O_2Br_6K$:		Gefunden:
K	4,92	4,41 % .

Darstellung der Linolensäure.

1 g der Hexabromlinolensäure wurde mit 5 g geraspeltem Zink und 10 ccm Alkohol am Rückflußkühler vier Stunden lang

[1]) Ztschr. f. U. d. N. u. G. 1899, S. 2, 1.

erhitzt, nach welcher Zeit alle Substanz in Lösung gegangen, d. h. entbromt war. Vom Zink wurde abfiltriert, mit 100 ccm Wasser und 10 ccm 10 prozent. H_2SO_4 versetzt, auf dem Wasserbade erwärmt, die Flüssigkeit mit Äther ausgeschüttelt, der Äther sodann abdestilliert und der Rückstand mit 5 ccm $^1/_2$-n. alkoholischer Kalilauge zur Verseifung des Esters erhitzt. Nach Verdampfung des Alkohols wurde die Seife in Wasser aufgenommen, die Seifenlösung mit 10 prozent. H_2SO_4 im Scheidetrichter zersetzt, die ausgeschiedene Säure mit Äther aufgenommen, der Äther im CO_2-Strom abdestilliert und die Säure über H_2SO_4 im Vakuum getrocknet. In der freien Säure wurde alsdann die Jodzahl bestimmt.

0,257 g Linolensäure verbrauchten 50,55 ccm $^1/_{10}$-n. Jodlösung.

Theoretische Jodzahl:	Gefundene Jodzahl:
274,1	249,5 %.

Es ist zwar eine wesentliche Differenz zwischen der gefundenen und der theoretischen Jodzahl, das liegt aber wohl in der Natur der Säure, die sich sehr leicht durch den Sauerstoff der Luft oxydiert. Jedenfalls ist die gefundene Jodzahl ein Beweis dafür, daß eine dreifache ungesättigte Säure vorliegt, da eine zweifach ungesättigte nur 181 % Halogen zu addieren vermag.

b) In Äthereisessig löslicher, in Petroläther unlöslicher Anteil.

Das Filtrat der Hexabromlinolensäure wurde zunächst vom Äther befreit, hierauf 12 Stunden auf 0° gehalten. Der dabei entstehende geringe Niederschlag wurde abfiltriert und das Filtrat zur Entfernung des Eisessigs in 5 Liter Wasser gegossen. Es setzte sich eine dunkle, schmierige, ölige Masse ab.

Nach dem Waschen mit Wasser wurde dieser Rückstand in Äther gelöst, mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet, der Äther abdestilliert und der Rückstand mit 100 ccm Petroläther (Schmp. nicht über 50°) 12 Stunden bei 0° stehen gelassen. Es hatte sich ein dicker Niederschlag gebildet, der abgesaugt, mit Petroläther gewaschen und auf Ton getrocknet wurde. Ihm wurde der vorher erhaltene geringe Niederschlag hinzugefügt. Das Filtrat wurde zur weiteren Verarbeitung zurückgestellt.

Die Gesamtausbeute betrug 9,0 g. Da die Substanz etwas braun gefärbt war, wurde sie mit Tierkohle und Eisessig gereinigt und aus Petroläther umkrystallisiert. Es schieden sich rosettenförmig angeordnete Nadelbüschel von schneeweißer, perlmutterglänzender Farbe ab, die sich fettig anfühlten. Diese 9,0 g Ausbeute wurden aus 40 g flüssigen Fettsäuren gewonnen, was einem Prozentgehalt von 10,5 % Linolsäure entspricht. Der Schmelzpunkt lag bei 114°.

I. 0,1435 g gaben 0,1801 g AgBr.
II. 0,1125 g gaben 0,1411 g AgBr.

	Berechnet für $C_{18}H_{32}O_2Br_4$:	Gefunden: I.	II.
Br	53,33	53,41	53,38 % .

0,1704 g gaben 0,2248 g CO_2 und 0,0793 g H_2O.

Berechnet für $C_{18}H_{32}O_2Br_4$:		Gefunden:
C	36,00	35,99 %
H	5,38	5,21 „ .

Molekulargewichtsbestimmung in 30 ccm heißem, neutralem Alkohol mit $^1/_{20}$-n. KOH.

I. 0,2178 g verbrauchten 7,204 ccm $^1/_{20}$-n. KOH.
II. 0,1767 g verbrauchten 5,879 ccm $^1/_{20}$-n. KOH.

	Berechnet für $C_{18}H_{32}O_2Br_4$:	Gefunden: I.	II.
M	600	604,7	601,1 .

Die gefundenen Resultate weisen auf eine Tetrabromlinolsäure hin.

c) In Petroläther löslicher Anteil.

Das Filtrat von Linolsäuretetrabromid wurde von Petroläther durch Destillation befreit, im CO_2-Strom von den letzten Spuren getrennt und im Vakuum über H_2SO_4 getrocknet und gewogen. Es hinterblieb eine dicke ölige Flüssigkeit von 55,4 g, d. s. 86,8 %.

I. 0,2105 g gaben 0,1824 g AgBr.
II. 0,2411 g gaben 0,2090 g AgBr.

	Berechnet für $C_{18}H_{34}O_2Br_2$:	Gefunden: I.	II.
Br	36,18	36,87	36,89 % .

I. 0,2957 g gaben 0,5370 g CO_2 und 0,1946 g H_2O.
II. 0,3277 g gaben 0,5908 g CO_2 und 0,2321 g H_2O.

	Berechnet für $C_{18}H_{34}O_2Br_2$:	Gefunden: I.	II.
C	48,88	49,54	49,18 %
H	7,75	7,37	7,92 „ .

Molekulargewichtsbestimmung.

I. 0,1929 g verbrauchten 8,65 g $^1/_{20}$-n. KOH.
II. 0,2508 g verbrauchten 11,28 g $^1/_{20}$-n. KOH.

	Berechnet für $C_{18}H_{34}O_2Br_2$:	Gefunden: I.	II.
M	442	446,0	444,7 .

Die Säure wurde mit Zink und Alkohol im Kolben mit Rückflußkühler entbromt, filtriert und weiter so behandelt, wie bei der Darstellung der Linolensäure beschrieben ist. Es wurde ein hellgelbes Öl erhalten. Die Jodzahlbestimmung ergab folgendes:

I. 0,2082 g verbrauchten Jodlösung = 16,23 ccm $^1/_{10}$-n. Thiosulfatlösung.
II. 0,233 g verbrauchten Jodlösung = 18,07 ccm $^1/_{10}$-n. Thiosulfatlösung.

Berechnet für $C_{18}H_{34}O_2$:	Gefunden: I.	II.
90,1	98,92	98,44 % .

Die zu hohe Jodzahl ist darauf zurückzuführen, daß die Linolsäure nicht quantitativ von der Ölsäure zu trennen ist. Nach Heiduschka und Lüft[1]) bleiben 1,63 % Linolsäure in der Ölsäure gelöst. Dies würde auch den etwas höher gefundenen Prozentsatz Brom in der Ölsäurebestimmung erklären. Es sind deshalb von 86,8 noch 1,63 g abzuziehen und statt 10,5 % 12,13 % Linolsäure in Anrechnung zu bringen, so daß sich die flüssigen Fettsäuren zusammensetzen aus:

2,66 %	Linolensäure
12,13 „	Linolsäure
85,17 „	Ölsäure
Sa. 99,96 %	

[1]) Arch. d. Pharm. **257**, 55.

B. Die gesättigten Fettsäuren.

1. Darstellung der gesättigten Fettsäuren.

Die bei der Darstellung der ungesättigten Fettsäuren nach dem Bleisalz–Ätherverfahren erhaltenen, in Äther unlöslichen Bleiseifen wurden zur Gewinnung der freien Fettsäuren mit 20 prozent. Salzsäure zerlegt, die freien Fettsäuren mit Äther aufgenommen, mit destilliertem Wasser von der Salzsäure befreit, über Chlorcalcium getrocknet, der Äther im CO_2-Strom abdestilliert und der Rückstand im Vakuum von den letzten Spuren Äther befreit. Die auf diese Weise gewonnenen festen Fettsäuren hatten noch die Jodzahl 14,06 (0,8934 g verbrauchten 10,09 ccm $^1/_{10}$-n. Jodlösung), ein Zeichen, daß die Trennung von den flüssigen nach diesem Verfahren nicht quantitativ ist; leider steht uns aber bis jetzt kein besseres zur Verfügung. Der Schmelzpunkt dieser festen Fettsäuren lag zwischen 55,5 und 56°, ein Beweis, daß ziemlich hoch molekulare Fettsäuren vorhanden sein mußten.

Das Molekulargewicht ergab sich zu 279,35:

0,5372 g verbrauchten 38,46 ccm $^1/_{20}$-n. KOH.

2. Untersuchungen über die Zusammensetzung der gesättigten Fettsäuren.

Da das Fett von Caballus equus infolge seines eigentümlichen Verhaltens schon mehr an die pflanzlichen Fette wie Erdnußöl erinnerte, so wurden mit dem hier vorliegenden Fettsäuregemisch zunächst Vorversuche angestellt, um die Anwesenheit von Arachinsäure und event. höher molekularer Fettsäuren festzustellen. Jedoch zeigte das Verfahren von Kreis und Roth[1]) die Abwesenheit dieser Säuren an. Alsdann wurde versucht, durch Ausführung nachstehender Bestimmungen einen Einblick in die Zusammensetzung zu gewinnen.

a) Fraktionierte Fällung mit Alkohol.

3,0 g Substanz wurden in 25 ccm absolutem Alkohol gelöst und über Nacht bei Zimmertemperatur (15—16°) stehen gelassen; es schieden sich keine festen Teilchen mehr ab. Hier-

[1]) Ztschr. f. U. d. N. u. G. 25, 84 (1913).

auf wurde die Lösung 12 Stunden im Eisschrank aufbewahrt. Die ganze Masse war beim Herausnehmen erstarrt. Sie wurde deshalb nochmals gelöst, etwas mehr Alkohol zugesetzt und wieder auf Eis gestellt. Bei mehrmaligem Wiederholen dieses Verfahrens wurden folgende Fraktionen erhalten:

Nr.	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X
Schmp.	59,5°	57,5°	57,5°	57,5°	57,5°	58°	57°	54°	50—53°.	

Die Fraktionen I—VII wurden vereinigt und aus Alkohol umkrystallisiert, dabei stieg der Schmelzpunkt auf 60°. Die Mutterlauge wurde mit den Fraktionen VIII—X vereinigt und ebenfalls umkrystallisiert, wobei der Schmelzpunkt auf 57° stieg. In der Mutterlauge befanden sich Spuren einer Substanz, die bei 36,6° schmolz. Bevor die einzelnen Fraktionen weiter verarbeitet wurden, wurde erst noch eine zweite Methode angewendet.

b) Fraktionierte Fällung mit Magnesiumacetat nach Heintz.[1])

0,653 g Substanz wurden in so viel heißem Alkohol gelöst, daß beim Abkühlen auf Zimmertemperatur nach mehrstündigem Stehen keine Ausscheidung stattfand, und dann mit so viel Magnesiumacetatlösung versetzt, daß die Menge des Acetats ungefähr $^1/_{30}$—$^1/_{40}$ des Gewichts der angewandten Fettsäuren entsprach (= 2 ccm einer 1 prozent. Magnesiumacetatlösung). Dies wurde so oft wiederholt, bis keine Fällung mehr erfolgte. Die einzelnen Niederschläge wurden abfiltriert, jede für sich, wie oben beschrieben, weiter behandelt und zuletzt der Schmelzpunkt bestimmt. Sie gaben nachstehendes Bild:

Tabelle 1.

Nr. der Fällungen:	I	II	III	IV	V	VI	VII
Schmelzpunkte:	61,3°	60°	60,5°	59°	58°	57°	36,0°.

Um mehr Substanz zu erhalten, wurden die Fällungen mit größeren Gewichtsmengen wiederholt und die einzelnen Fraktionen, deren Schmelzpunkte übereinstimmten, vereinigt. Da die aus absolutem Alkohol nach a) erhaltenen Fällungen dasselbe Bild ergaben, so wurden sie mit den hier erhaltenen

[1]) Dies. Journ. [2] **66**, 1 (1855).

vereinigt, jede nochmals aus Alkohol umkrystallisiert und hierauf Schmelzpunkt und Molekulargewicht bestimmt. Die Resultate sind in nachstehender Tabelle vereinigt.

Tabelle 2.

Nr. der Fällung	Schmelzpunkt	Molekulargewicht	Angewandte Menge	ccm $^1/_{20}$-n. KOH
I	62°	257,2	0,2022	15,72
II	61°	261,5	0,5165	19,41
III } IV }	60,5° } 60,0° }	278,6	0,3767	13,52
V	59°	261,05	0,2121	16,25
VI	57°	267,55	0,2238	16,73
VII	46°	294,4	0,1310	8,90

Aus der Tabelle ist zu ersehen, daß Fällung I nach Schmelzpunkt und Molekulargewicht nichts anderes sein konnte als reine Palmitinsäure. Fällung V deutete ebenfalls auf Palmitinsäure hin, und nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Alkohol erhielten wir auch tatsächlich eine Substanz, die bei 62,2° schmolz und das Molekulargewicht 256,2 hatte. Sie wurde mit der Fällung I vereinigt und als Palmitinsäure zur späteren Behandlung beiseite gestellt. Fällung III und IV wurden, da sie den gleichen Schmelzpunkt zeigten, vereinigt. Aus dieser Fällung, sowie aus Fällung VI geht hervor, daß noch eine Substanz mit höherem Molekulargewicht wie Palmitinsäure vorhanden sein muß. Fällung VII zeigt an, daß ein Stoff, bei so niederem Schmelzpunkt und hohem Molekulargewicht, vor allem aus ungesättigten Fettsäuren oder auch Oxysäuren, die vielleicht während der Behandlung aus ungesättigten entstanden sind oder als solche schon darin enthalten sein mochten, zum größten Teil bestehen mußte.

Wie jedoch aus der Tabelle zu ersehen ist, führte die fraktionierte Fällung mit Magnesiumacetat nach Heintz auch nicht zu einer Trennung der Fettsäuren, wenn sie auch erkennen läßt, daß das vorliegende Fettsäuregemisch hauptsächlich Palmitinsäure und eine oder mehrere höhere Fettsäuren enthalten mußte.

c) Verfahren nach Fachini und Dorta.[1])

1 g des Fettsäuregemisches wurde in 90 ccm Aceton gelöst, mit n. KOH neutralisiert und der Gehalt des Acetons mit destilliertem Wasser auf 90 % gebracht. Hierauf wurde kurz zum Sieden erhitzt (Siedepunkt des Acetons = 57°) und dann langsam erkalten gelassen. Aber nur bei 25° trat eine Krystallbildung ein. Wiederholte Versuche lieferten kein besseres Resultat, so daß diese Methode zu keinem Ziele führte.

d) Methode nach Partheil und Ferié in Verbindung mit dem Verfahren von Hehner und Mitchell.[2])

Partheil und Ferié haben vorgeschlagen, die festen Fettsäuren in 50prozent. Alkohol mittels Lithiumacetat zu trennen, wodurch sich Lithiumpalmitat und Lithiumstearat abscheiden, teilweise auch Lithiummyristat, während Lithiumoleat und der Rest des Myristats in Lösung bleiben. Die Trennung des mit dem Palmitat und Stearat ausfallenden Myristats von den ersteren geschieht dann durch Kochen mit absolutem Alkohol und Erkaltenlassen. Das palmitinsaure und stearinsaure Lithium soll dann sich vollkommen ausscheiden, während das myristinsaure Lithium in Lösung bleibt.

Zu dieser Trennung wurden 3 g des Fettsäuregemisches vom Schmp. 55,5° mit Lithiumacetat aus 50 prozent. Alkohol gefällt und der Niederschlag abfiltriert. Das Filtrat (A) wurde zwecks Prüfung auf Laurin- und Myristinsäure zurückgestellt. Der Filterrückstand wurde in heißem, absolutem Alkohol gelöst und dann erkalten gelassen. Der neuentstandene Niederschlag wurde vom flüssigen Anteil getrennt und dieser, da er nach Partheil und Ferié nur das etwa vorhandene Lithiummyristat enthalten konnte, mit Salzsäure zerlegt, in Äther aufgenommen, gewaschen, vom Äther befreit und der Schmelzpunkt des Rückstandes bestimmt. Er betrug 53,6°. Beim Umkrystallisieren aus Alkohol stieg er jedoch auf 59°. Eine Molekulargewichtsbestimmung ergab folgendes Resultat:

0,2507 g verbrauchten 9,59 ccm $^1/_{20}$-n. KOH.

Das Molekulargewicht war demnach 261,4.

---

[1]) Chem. Revue d. Fette u. Harze 1912, S. 77.

[2]) Lewkowitsch, Chem. Technol. d. Fette, Öle u. Wachse.

Diese Zahlen deuten mit Sicherheit auf Palmitinsäure (M. 256, Schmp. 62°). Zugleich geht daraus auch hervor, daß bei der Trennung nach Partheil und Ferié mit absolutem Alkohol palmitinsaures Lithium in Lösung geht, wie ja auch schon Heiduschka und Burger[1]) nachgewiesen haben. Myristinsäure dagegen konnte nicht festgestellt werden.

In dem oben zurückgestellten Filtrate A mußte das Laurat und eventuell auch Myristat neben den Salzen der ungesättigten Fettsäuren enthalten sein; sie wurden in die Bleisalze übergeführt und mit Äther die Salze der gesättigten von den ungesättigten getrennt. Der geringe Rückstand wurde mit Salzsäure zerlegt, in Äther aufgenommen, mit Wasser gewaschen, der Äther abdestilliert und von dem Rest der Schmelzpunkt bestimmt. Er lag bei 36,0°. Dieser geringe Rückstand konnte somit weder Laurinsäure noch Myristinsäure sein, sein Verhalten deutete auf ungesättigte Säuren hin, deren Bleiseifen ja etwas schwer in Äther löslich sind.

Der in absolutem Alkohol erhaltene Niederschlag wurde ebenfalls mit Salzsäure zerlegt, in Äther aufgenommen und nach dem Waschen und Abdestillieren des Äthers die freien Fettsäuren getrocknet.

Der Schmelzpunkt ergab sich zu 60,5°. Das Molekulargewicht wurde bestimmt zu 267,4.

0,5632 g verbrauchten 42,12 ccm $^1/_{20}$-n. KOH.

Diese beiden Zahlen kamen zwar denen der Heptadecylsäure, $C_{17}H_{34}O_2$ (M = 270; Schmp. = 57°), sehr nahe; aber wie aus der Tabelle 2 hervorgeht, konnte es sich hier nicht um eine einheitliche Säure handeln, sondern es war außer der bereits nachgewiesenen Palmitinsäure noch eine Säure von höherem Molekulargewicht vorhanden, und wie die Fraktion III und IV der Tabelle 2 anzeigt, mußte Stearinsäure in Betracht gezogen werden. Es wurde deshalb versucht, die Trennung dieses Gemisches nach dem Verfahren von Hehner und Mitchell[2]) durchzuführen.

Zu diesem Zwecke wurden 1,5 g reine Stearinsäure mit dem Schmp. 68,5° in 500 ccm Alkohol (D. = 0,812) gelöst. Die

[1]) Z. f. öff. Chem. 1914, S. 368.
[2]) The Analyst 1896, S. 32.

Lösung wurde über Nacht ins Eis gestellt und die Mutterlauge von den ausgeschiedenen Krystallen auf einem Büchnerschen Trichter, der ebenfalls mit Eis gekühlt wurde, abgesaugt. Dies wurde so oft wiederholt, bis keine Ausscheidung mehr erfolgte. Ebenso wurde mit 5,0 g Palmitinsäure in 500 ccm Alkohol eine palmitinsaure Lösung hergestellt. Nur ist hier zu beachten, daß Palmitinsäure leicht übersättigte Lösungen bildet. Falls zuerst keine Krystallabscheidung erfolgt, so ist mit kleinen Krystallen zu impfen und mehrere Tage auf Eis stehen zu lassen.

Bei der Prüfung des Fettsäuregemisches auf Palmitinsäure wurden 100 ccm gesättigter alkoholischer Palmitinsäure angewendet:

0,5672 g gaben 0,3795 g Niederschlag.

Der Schmelzpunkt betrug 62,3°. Das Molekulargewicht wurde gefunden zu 252,6.

0,1594 g verbrauchten 12,62 ccm $^1/_{20}$-n. KOH.

Die Ausbeute betrug 66,9 %.

Bei der Prüfung auf Stearinsäure wurden ebenfalls 100 ccm bei 0° gesättigter alkoholischer Stearinsäure angewendet und 0,5672 g Substanz. Nach Stehenlassen auf Eis erhielten wir eine Ausbeute von 0,1870 g mit dem Schmp. 68,5°. Molekulargewichtsbestimmung 281,7.

0,0769 g verbrauchten 5,46 ccm $^1/_{20}$-n. KOH.

Die Ausbeute betrug 32,97 %. Schmelzpunkt und Molekulargewicht ergaben also mit Sicherheit Stearinsäure. Es konnten somit 66,9 + 32,97 = 99,87 % wiedergewonnen werden.

So war es mit Hilfe der Methode von Partheil und Ferié und dem Verfahren nach Hehner und Mitchel gelungen, Palmitin- und Stearinsäure als die beiden hochmolekularen Fettsäuren zu isolieren, aus denen das feste Fettsäuregemisch von Caballus equus besteht. Wie aber die vorausgegangene Untersuchung gezeigt hat, lieferte die Methode von Partheil und Ferié keine quantitativen Bestimmungen, da palmitinsaures Lithium in absolutem Alkohol löslich ist. Somit gibt der oben gefundene Prozentsatz von 32,97 % Stearinsäure und 66,9 % Palmitinsäure insofern ein falsches Bild,

als infolge der Löslichkeit des palmitinsauren Lithiums in Alkohol der Prozentgehalt an Palmitinsäure zu niedrig und derjenige an Stearinsäure zu hoch gefunden werden mußte. Es wurde deshalb versucht, eine quantitative Bestimmung dieser beiden Komponenten direkt in dem Fettsäuregemisch vom Schmp 55,5° nach Hehner und Mitchell vorzunehmen. Dabei galt es aber die störende Anwesenheit der noch in dem Fettsäuregemisch vorhandenen ungesättigten Fettsäuren zu entfernen. Denn wie Dons[1]) nachwies, bleibt in einer bei 0° gesättigten alkoholischen Lösung von Palmitinsäure mehr Palmitinsäure in Lösung, wenn ungesättigte Fettsäuren zugegen sind. Da das vorliegende Fettsäuregemisch ungesättigte Fettsäuren enthielt, wie seine Jodzahl 14,06 bewies, so versuchten wir, diese erst zu entfernen.

Da das Gemisch aus Stearinsäure und Palmitinsäure bestand, so konnten beim Waschen des Fettsäuregemisches bei 0° mit einer bei 0° gesättigten alkoholischen Lösung von Palmitin- und Stearinsäure nur die flüssigen, d. h. ungesättigten Säuren in Lösung gehen, und es war anzunehmen, daß das Gemisch Stearin- und Palmitinsäure im wesentlichen unverändert blieb.

5,0 g des Gemisches wurden auf diese Weise bei 0° mit 50 ccm eben erwähnter gesättigter Lösung gewaschen, auf der Nutsche abgesaugt, im Rückstand der Alkohol verjagt und von neuem Jodzahl, Schmelzpunkt und Molekulargewicht bestimmt.

0,4981 g verbrauchten 2,78 $^1/_{10}$-n. $Na_2S_2O_3$.
Jodzahl: 7,08.

Es war also gelungen, die Jodzahl von 14,06 auf 7,08 herabzudrücken. Der Schmelzpunkt ergab sich zu 57,0°. Molekulargewicht = 271,2.

0,4189 g verbrauchten 30,67 ccm $^1/_{20}$-n. KOH.

Interessant an diesen Zahlen ist, daß sie vollkommen mit den von Klimont und Mayer[2]) gefundenen Zahlen übereinstimmen. Diese Autoren aber hielten auf Grund dieser Zahlen die festen Fettsäuren für eine einheitliche Säure und bezeich-

[1]) Ztschr. f. U. d. N. u. G. 16, 709 (1898).
[2]) Monatsh. 37, 1119 (1914).

neten sie als Heptadecylsäure, weil die gefundenen Zahlen denen dieser Säure zukommenden entsprachen ($C_{17}H_{34}O_2$; Molekulargewicht = 270; Schmp. = 57°).

Da die Jodzahl dieses Fettsäuregemisches aber noch 7,08 betrug, so waren, wie sich aus der Berechnung der Jodzahl der ungesättigten Fettsäuren (116,16) ergibt, noch 6,09 g ungesättigte Fettsäuren darin.

Bei erneuter Anwendung der Methode nach Hehner und Mitchell mit diesem Fettsäuregemisch vom Schmp. 57° wurden nun folgende Resultate erhalten:

I. 0,5497 g gaben mit gesättigter Palmitinsäurelösung einen Niederschlag von 0,4232 g. Schmp. 63,0°. Molekulargewichtsbestimmung = 257,9.

0,1168 g verbrauchten 9,58 ccm $^1/_{20}$-n. KOH.

Der Niederschlag mußte demnach als reine Palmitinsäure bezeichnet werden.

II. 0,9309 g gaben mit gesättigter Stearinsäurelösung 0,1661 g Niederschlag. Schmp. 68,5°. Molekulargewichtsbestimmung = 280,7.

0,1334 g verbrauchten 9,47 ccm $^1/_{20}$-n. KOH.

Der Niederschlag war demnach fast reine Stearinsäure.

Zum Vergleich mögen die gefundenen und die für reine Palmitinsäure und Stearinsäure bekannten Werte gegenübergestellt werden:

	Palmitinsäure Gefunden:	$C_{16}H_{32}O_2$; Berechnet:	Stearinsäure Gefunden:	$C_{18}H_{36}O_2$ Berechnet:
Molekulargewicht	= 257,9	256,0	280,7	284,0
Schmelzpunkt	= 63,0°	62,3°	68,5°	69,3°

Die Ausbeute an Palmitinsäure betrug	76,99 %
Die Ausbeute an Stearinsäure betrug	17,80 „
Dazu kommen noch, wie oben erwähnt, ungesättigte Fettsäuren	6,09 „
Sa.	100,88 %

Die festen Fettsäuren des Pferdefettes bestehen auf Grund dieser Befunde also aus:

Stearinsäure	18,79 %
Palmitinsäure	81,21 „ .

e) Fraktionierte Wasserdampfdestillation zur Bestimmung der gesättigten Fettsäuren.

Dons hat in seiner Arbeit: „Studien über einige Butterfettsäuren“ [1]) den Flüchtigkeitsfaktor einiger mit Wasserdämpfen flüchtigen Fettsäuren bestimmt und nachgewiesen, daß dieser Flüchtigkeitsfaktor ein konstanter ist, wenn eine bestimmte Menge Säure in einer bestimmten Menge Wasser abdestilliert wird. So hat er die Flüchtigkeit für Capron-, Laurin- und Myristinsäure bestimmt und festgestellt, daß der Flüchtigkeitsfaktor für

Capronsäure . . .	= 44,8 ccm	$^1/_{20}$-n. KOH
Laurinsäure . . .	= 12,0 „	„
Myristinsäure . . .	= 3,2 „	„

ist.

Heiduschka und Lüft [2]) haben diese Methode auch auf die höher molekularen Fettsäuren angewendet und den Flüchtigkeitsfaktor der Arachin-, Stearin- und Palmitinsäure festgestellt, und zwar für

Arachinsäure . . .	= 0,04 ccm	$^1/_{20}$-n. KOH
Stearinsäure . . .	= 0,2 „	„
Palmitinsäure . . .	= 0,6 „	„ .

Zugleich haben sie gefunden, daß der Flüchtigkeitsfaktor konstant bleibt, solange die Menge der zu destillierenden Säuren nicht unter 0,01 sinkt. Bei unseren Versuchen haben wir diese Versuchsbedingungen von Heiduschka und Lüft eingehalten und jedesmal 0,05 g der betreffenden Säure oder Stoffes abgewogen, in 125 ccm Wasser verteilt und nach Ansäuern mit einigen Tropfen H_2SO_4 100 ccm Wasser abdestilliert. Die abdestillierten 100 ccm wurden direkt aus dem Kühler durch ein Filter in ein 100 ccm-Kölbchen filtriert, die so aufgefangenen flüchtigen Mengen nach dem Auswaschen mit Wasser in neutralisiertem Alkohol gelöst und mit $^1/_{20}$-n. KOH titriert, wobei Rosolsäure als Indicator diente. Die abdestillierten 100 ccm Wasser wurden immer wieder in den Kolben zurückgegeben. Zur vollständigen Überdestillation von 0,05 g Palmitinsäure waren 8 Destillationen, von 0,05 g Stearinsäure

[1]) Z. d. U. f. N. u. G. **16**, 709 (1898).
[2]) Arch. d. Pharm. **257**, 33.

24 Destillationen nötig. Die von Heiduschka und Lüft vorgenommenen Destillationsresultate von reiner Palmitinsäure und reiner Stearinsäure und eines Gemisches von 80% Palmitinsäure und 20% Stearinsäure führen wir zum Vergleich mit an.

I. Palmitinsäure.

Angewandte Menge: 0,05 g.

Nr. der Destillation:	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.
ccm $^1/_{20}$-n. KOH:	0,68	0,63	0,61	0,58	0,57	0,48	0,21	0,1

0,05 g Palmitinsäure gebrauchen zur Neutralisation 3,90 ccm $^1/_{20}$-n-KOH. Gefunden 3,86 ccm.

II. Stearinsäure.

a) Angewandte Menge: 0,02 g.

Nr. der Destillation:	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7—10.
ccm $^1/_{20}$-n. KOH:	0,20	0,21	0,20	0,20	0,15	0,1	0,20

0,02 g gebrauchen zur Neutralisation 1,4 ccm $^1/_{20}$-n. KOH. Gefunden 1,26 ccm.

b) Angewandte Menge: 0,05 g.

Nr. der Destillation:	1.	2.	3.	4.	5.	6.
ccm $^1/_{20}$-n. KOH:	0,22	0,21	0,21	0,21	0,21	0,20

Wie aus I zu ersehen ist, beträgt der Flüchtigkeitsfaktor für Palmitinsäure 0,6, solange die im Destillationskolben sich befindliche Menge nicht unter 0,01 g sinkt.

Aus II ist zu ersehen, daß der Faktor unter den gleichen Bedingungen für Stearinsäure 0,2 beträgt. Um Stearinsäure quantitativ überzudestillieren, sind, wie aus IIa hervorgeht, bedeutend mehr Destillationen auszuführen, als für die gleiche Menge Palmitinsäure.

Destillation einer Mischung von 80% Palmitin- und 20% Stearinsäure.

Bei Säuregemischen läßt sich der Flüchtigkeitsfaktor der ersten Destillation berechnen. Nach Dons muß der zuerst auftretende Flüchtigkeitsfaktor betragen:

$$\frac{80 \cdot 0{,}6 + 20 \cdot 0{,}2}{100} = 0{,}52.$$

Angewandte Menge: 0,05 g.

Nr. der Destillation:	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.
ccm $^1/_{20}$-n. KOH:	0,58	0,54	0,47	0,49	0,41	0,32	0,25	0,24	0,15	0,10

Da ein Gemisch vorliegt, kann hier der Faktor nicht konstant sein, sondern muß sich stets ändern infolge der größeren Flüchtigkeit der Palmitinsäure und der daraus folgenden stetigen Änderung des Mischungsverhältnisses. Doch muß nach der 6. Destillation, also nach Abdestillieren der Palmitinsäure, der Faktor 0,2, der der Stearinsäure, auftreten.

Destillation von 0,05 g des Fettsäuregemisches mit dem Schmelzpunkt 57°.

Für die erste Destillation berechnet sich der Flüchtigkeitsfaktor aus $\frac{76{,}99 \cdot 0{,}6 + 17{,}8 \cdot 0{,}2}{100} = 0{,}50$.

Nr. der Destillation:	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.
ccm $^1/_{20}$-n. KOH:	0,835	0,713	0,567	0,49	0,41	0,267	0,21

8.	9.	10.
0,19	0,15	0,078

Über diese Ergebnisse läßt sich folgendes sagen:

1. Daß hier ein etwas höherer Faktor als 0,5 auftritt, ist wohl aus dem Vorhandensein geringer Mengen ungesättigter Fettsäuren in dem Gemisch zu erklären.

2. Der sich stets ändernde Faktor spricht deutlich für ein Gemisch und nicht für eine einheitliche Säure, wie Klimont und Mayer annehmen; denn bei einer einheitlichen Säure müßte ja ein konstanter Faktor auftreten.

3. Auch läßt sich mit Ausnahme der beiden ersten Faktoren eine Ähnlichkeit feststellen mit den Resultaten des Gemisches aus 80% Palmitin- und 20% Stearinsäure (siehe oben).

Destillation von 0,05 g der nach Hehner und Mitchell gewonnenen Stearinsäure.[1])

Nr. der Destillation:	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.
ccm $^1/_{20}$-n. KOH:	0,481	0,381	0,281	0,281	0,281	0,23	0,20

8.	9.	10.	11—15.
0,14	0,10	0,07	0,162

Mit Ausnahme der ersten Werte, die wohl infolge geringer Verunreinigungen etwas höher sind, spricht das ganze Destillationsbild ebenso wie das Molekulargewicht 280,7 für Stearinsäure.

[1]) Vgl. S. 260.

Destillation von 0,05 g der nach Hehner und Mitchell gewonnenen Palmitinsäure.

Nr. der Destillation:	1.	2.	3.	4.	5.	6.
ccm $^1/_{20}$-n. KOH:	0,68	0,66	0,64	0,630	0,48	0,127

Auch hier deutet der immer wiederkehrende Faktor 0,6 auf Palmitinsäure hin.

Angeführt möge noch werden die Destillation der 1. Fällung der Tabelle 2[1]), die als Palmitinsäure angesprochen wurde.

Angewandte Menge: 0,05 g.

Nr. der Destillation:	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.
ccm $^1/_{20}$-n. KOH:	0,762	0,65	0,63	0,62	0,55	0,40	0,18	0,1

Der Faktor 0,6 tritt auch hier wieder in den Vordergrund.

Zur Neutralisation verbrauchten diese 0,05 g Säure 3,89 ccm $^1/_{20}$-n. KOH. Palmitinsäure verlangt theoretisch 3,90 ccm.

Nachweis der Stearinsäure durch Bestimmung des Schmelzpunktes der Destillationsprodukte.

Da bei der Destillation mit Wasserdämpfen in einem Gemisch von Palmitin- und Stearinsäure nach der 5. Destillation das Auftreten des Faktors 0,2 den Beweis erbringt, daß die Palmitinsäure bis auf Spuren überdestilliert ist und dann nur noch Stearinsäure übergeht, so mußte durch Auffangen der nachfolgenden Destillationen auf ein gemeinsames Filter Stearinsäure durch Bestimmung des Schmelzpunktes nachgewiesen werden können.

Dieser Beweis wurde für das Fettsäuregemisch vom Schmp. 57° auf folgende Weise erbracht: Es wurden dreimal je 0,05 g des Gemisches der Destillation unterworfen, und zwar führten wir zunächst von jeder Menge nur 6 Destillationen aus, um die Palmitinsäuren möglichst zu entfernen. Die nach diesen 6 Destillationen zurückbleibenden Reste wurden vereinigt und für sich erneut destilliert. Es war leicht vorauszusehen, daß die ersten Produkte dieser Destillation noch Palmitinsäure enthalten würden, doch schon die dritte Destillation gab die Zahl 0,26.

Nr. der Destillation:	1.	2.	3.
ccm $^1/_{20}$-n. KOH:	0,62	0,42	0,26

[1]) Vgl. S. 255.

Bei weiteren 15 Destillationen resultierten Faktoren, die wenig von 0,2 verschieden waren, deshalb wurden diese Fraktionen auf einem gemeinsamen Filter gesammelt, getrocknet und der Schmelzpunkt bestimmt, er betrug 67°, nach dem Umkrystallisieren stieg er auf 68°, und somit eine genügend genaue Übereinstimmung mit dem Schmelzpunkt reiner Stearinsäure 69,2° erreicht.

Unverseifbares.

Zur quantitativen Bestimmung des Unverseifbaren wurden 30 g Fett mit alkoholischer Kalilauge verseift, die Seife in Wasser gelöst und mehrmals mit Äther ausgeschüttelt und hierauf der Äther abdestilliert. Der Rückstand wurde abermals mit Lauge auf dem Wasserbade behandelt, mit Äther aufgenommen, mit Wasser gewaschen und der Äther in einem gewogenen Kölbchen abdestilliert und bei 100° getrocknet. Die Menge des Unverseifbaren betrug 0,1279 g aus 30 g Fett, d. i. = 0,426 %.

Nach dem Umkrystallisieren aus wenig Alkohol wurden die typischen Cholesterinkrystalle erhalten, die die charakteristischen Reaktionen nach Hager-Salkowski und nach Burchard gaben.

Zusammenfassung.

Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit lassen sich in folgende Sätze zusammenfassen:

1. Der flüssige Anteil des Fettes von Caballus equus enthält neben Ölsäure auch 7,34 % Linolsäure und 1,61 % Linolensäure. Farnsteiner stellte 9,9 % Linolsäure fest. Der Unterschied erklärt sich daraus, daß Farnsteiner den Gehalt an ungesättigten Fettsäuren aus der Jodzahl berechnet, die er im Nierenfett fand, während das von uns untersuchte Fett eine Durchschnittsprobe darstellt.

2. Bei der quantitativen Trennung der Fettsäuren in den festen und flüssigen Anteil liefert das Verfahren nach Varrentrapp zu ungenaue Werte; bessere Resultate gibt die alkoholische Bleisalzfällung in ätherischer Lösung.

3. Der feste Anteil des Fettes von Caballus equus besteht nicht aus Heptadecylsäure, sondern ist ein Gemisch aus

Palmitinsäure und Stearinsäure. Und zwar wurde der Nachweis auf dreierlei Art geführt:

a) nach der Methode von Partheil und Ferié in Verbindung mit der Methode von Hehner und Mitchell,

b) nach der Donsschen Flüchtigkeitsmethode, modifiziert von Heiduschka und Lüft,

c) durch Schmelzpunktsbestimmung aus mehreren nach dem Donsschen Verfahren erhaltenen Fraktionen.

4. Die quantitative Bestimmung der Fettsäuren des untersuchten Fettes von Caballus equus ergab folgende Werte für 100 g Gesamtfettsäuren:

Linolensäure	1,69 %
Linolsäure	6,68 „
Ölsäure	55,24 „
Stearinsäure	6,82 „
Palmitinsäure	29,47 „
Sa.	99,90 %

5. Außerdem konnte in dem untersuchten Fett 0,426 % Unverseifbares festgestellt werden, das hauptsächlich aus Cholesterin bestand.

Dresden, am 23. April 1921.

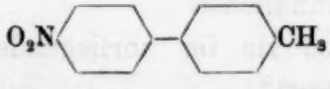
Bemerkungen zur Umlagerung gewisser aromatischer Verbindungen;

von

E. Bamberger.

(Eingegangen am 28. April 1921.)

Gelegentlich der Synthese von Biphenylabkömmlingen aus Isodiazohydraten (oder Diazoäthern) und aromatischen Kohlenwasserstoffen habe ich u. a. auch aus p-Nitroisodiazobenzolhydrat und Toluol p-Nitrophenyltolyl (Schmp. 104°) dargestellt[1]) und zu p-Aminophenyltolyl reduziert. Ersterem wurde die (in Bezug auf die Stellung des Methyls im Toluolkern willkürliche) Formel



erteilt; Versuche zur Ermittlung dieser Stellung sind nie unternommen worden, da diese Frage außerhalb des Rahmens der damals gestellten Aufgabe lag.

Wie ich einem mir zugeschickten Abdruck entnehme, haben die Herren Kliegl und Huber[2]) das Versäumte kürz-

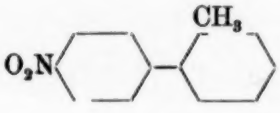
---

[1]) Ber. 28, 404, 405 (1895).

[2]) Etwa gleichzeitig wurde die Synthese dieses Nitrophenyltolyls (Schmp. 104°) von Kühling [Ber. 28, 43 (1895)] ausgeführt und ihm die gleiche Formel zugewiesen. Dies führen Kliegl und Huber [Ber. 53, 1646 (1920)] an und fügen unter Bezugnahme auf die Literaturnotiz in Richters Lexikon die irrtümliche Bemerkung hinzu, daß „nach übereinstimmenden Angaben von Bamberger und Kühling neben dem festen Nitrophenyltolyl ein Öl entsteht, in dem ein Isomeres vermutet wird (von Kliegl und Huber „bei Wiederholung von Bambergers Versuch“ als Nitrobenzol erkannt. Ich gab lediglich an, daß „vor dem

lich nachgeholt, indem sie mein p-Aminophenyltolyl in das entsprechende p-Oxyphenyltolyl überführten und seine Identität mit 4'-Oxy-2-methylbiphenyl nachwiesen. Die oben wiedergegebene Formel des p-Nitrophenyltolyls

ist demnach durch



zu ersetzen.

In der zitierten Mitteilung berichten K. und H. u. a. auch, daß aus Phenylhydroxylamin, Toluol und Aluminiumchlorid nebeneinander p-Aminophenyl-p-tolyl und Phenyl-p-toluidin entstehen:

$$C_6H_5.NH(OH) + (H).C_6H_4.CH_3 = C_6H_5.NH.C_6H_4.CH_3 + H_2O$$

$$H_2N.C_6H_4.OH^1) + (H).C_6H_4.CH_3 = H_2N.C_6H_4.C_6H_4.CH_3 + H_2O.$$

Sie fügen hinzu, daß fertiges p-Aminophenol sich nicht mit aromatischen Kohlenwasserstoffen und Aluminiumchlorid zu p-Aminobiphenylen kondensieren lasse, sondern nur „im Entstehungszustand" befindliches.

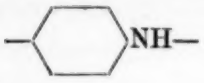
Letzteren wollen sie im vorliegenden Fall „folgendermaßen aufgefaßt wissen":

„Bei der Umlagerung des Phenylhydroxylamins zu p-Aminophenol ... muß vorübergehend am Stickstoff wie am p-Kohlenstoffatom eine freie Valenz auftreten.... Nach unserer Auffassung kommt es somit gar nicht zur Bildung von p-Aminophenol. Sowie Hydroxyl und p-Wasserstoffatom ... ihre Plätze im Phenylhydroxylamin verlassen, greift der aromatische Kohlenwasserstoff ein und lagert sich an die freien Valenzen des Restmoleküls an".

Nitrophenyltolyl (Schmp. 104°) erst allmählich bei künstlicher Abkühlung erstarrende (nicht untersuchte) Partien übergehen, deren Schmelzpunkt auch nach öfter wiederholter Krystallisation nicht über 93—97° stieg (Ber. 28, 405, 407)". Die Bemerkung von Kliegl und Huber gilt daher für Kühling, nicht aber für mich.

[1]) Durch Umlagerung von Phenylhydroxylamin erzeugt.

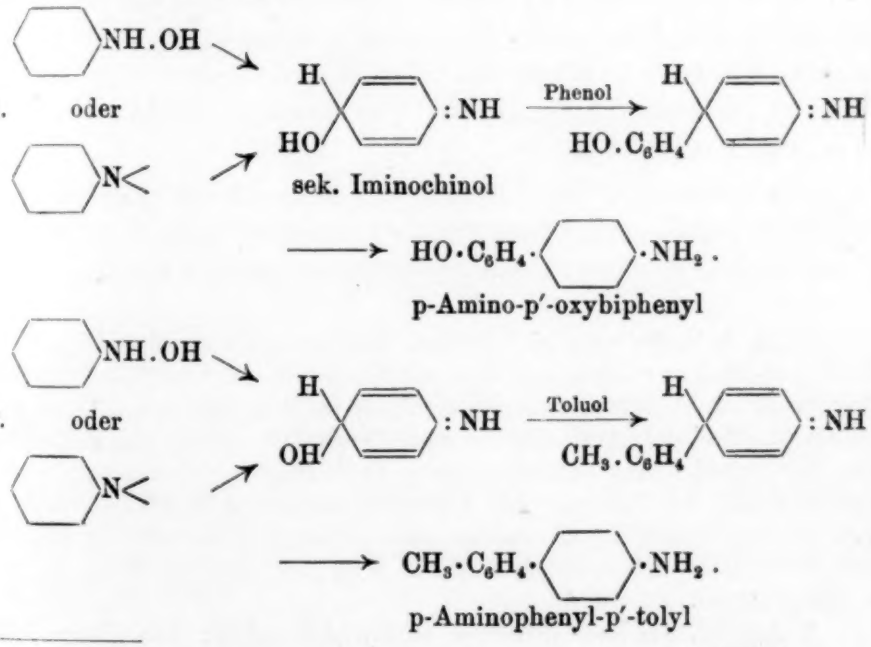
Demnach scheinen K. und H. als Zwischenglied zwischen Ph.NH.OH und $H_2N.C_6H_4.OH$ den Molrest[1])

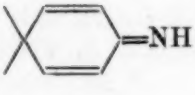


anzunehmen und ihn als Träger der Kondensation mit Toluol zu betrachten.

Die Beobachtung, daß Phenylhydroxylamin in Substitutionsprodukte des Biphenylamins und ebenso des (p-Amino) Biphenyls umgewandelt werden kann, ist schon vor mehr als 20 Jahren in verschiedenen Fällen von mir gemacht worden. Phenylhydroxylamin läßt sich — um nur je ein Beispiel zu nennen — mit Anilin zu p-Aminobiphenylamin[2]), $H_2N.C_6H_4.NH.C_6H_5$, und mit Phenol zu p-Amino-p′-oxybiphenyl[3]), $H_2N.C_6H_4.C_6H_4.OH$, kondensieren.

Das damals benutzte Erklärungsprinzip ist ohne weiteres auf K. und H.s Synthese des p-Aminophenyltolyls anwendbar, denn diese ist das genaue Seitenstück zu derjenigen des p-Amino-p′-oxybiphenyls:

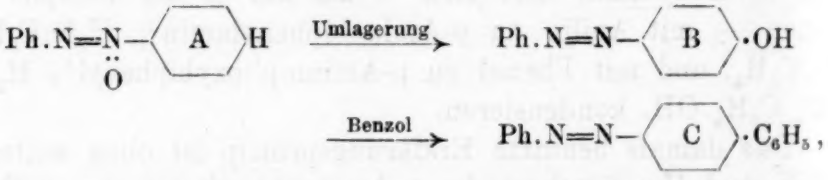


[1]) Der fast identisch ist mit dem von Stieglitz  : s. unten S. 272.

[2]) Ber. **33**, 3603; **34**, 62. [3]) Ber. **34**, 62—66.

Aus der Formelreihe[1]) 1 und früheren Mitteilungen[2]) ersehen K. und H., daß auch ich bei der Synthese des Aminooxybiphenyls die Zwischenbildung von p-Aminophenol — und zwar auf Grund besonderer Versuche[2]) — für ausgeschlossen halte.

Die genannten Verfasser stellen der Synthese des p-Aminophenyltolyls aus Phenylhydroxylamin und Toluol einen Analogiefall zur Seite, die (schon bekannte) Kondensation des Azoxybenzols mit Benzol zu Benzolazobiphenyl. Auch hier sei nicht intermediäre Umlagerung des Azoxybenzols[3]) zu Oxyazobenzol anzunehmen:



da B mit Benzol nicht in C übergeführt werden kann. „Die Umlagerung von A muß ebenfalls durch die Loslösung (... oder Lockerung) eines p-Wasserstoffatoms eingeleitet werden; das hierdurch bedingte Auftreten freier Valenz ermöglicht die Kondensation mit dem Benzol in dem Sinn, als ob das fertige Umlagerungsprodukt reagiert hätte".

Ich betrachte die Umlagerung des Azoxy- zu Oxyazobenzol ebenfalls unter dem gleichen Gesichtspunkt wie die des Phenylhydroxylamins zu Aminophenol und nehme ein Zwischen-

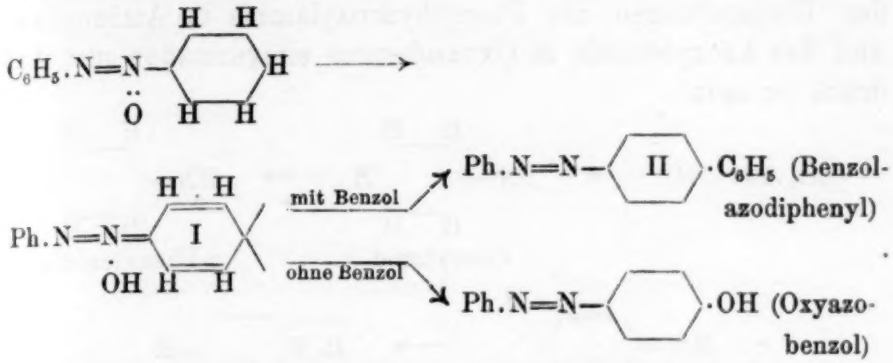
---

[1]) Ich begnüge mich mit ihr und verweise auf Ber. **33**, 3605—3622; **34**, 61—66 und vor allem auf eine seit Ende 1920 im Druck befindliche, aber noch nicht erschienene Abhandlung in Liebigs Annalen „Arylhydroxylamine und Arylazide — eine Parallele", worin die früher in den Ber. entwickelten Anschauungen ausführlicher erörtert und unter Heranziehung der Chemie der Arylazide eingehend begründet werden. Auf den hypothetischen Charakter dieser Erklärungsversuche ist wiederholt — in dieser Abhandlung und früher in den Ber. (**33**, 3606; **34**, 61) — hingewiesen.

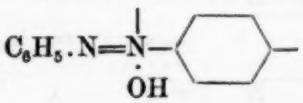
[2]) Ber. **34**, 64, Note (1901); s. a. **33**, 3610 (1900); Ann. Chem. **390**, 162 (1912) und die in der voranstehenden Ann.-Abhandlung von 1921, Tabelle A, VII (am Schluß).

[3]) Ich benutze im Gegensatz zu K. und H. die Angelische Formel des Azoxybenzols.

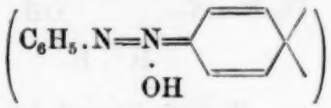
glied I an, das sich als solches, bevor es zur Isomerisation zu Oxyazobenzol kommt, bei Gegenwart von Benzol mit diesem zu II vereinigt — bei Abwesenheit von Benzol aber sich zu Oxyazobenzol umlagert[1]):



Wenn K. und H. mit den oben zitierten Worten sagen wollen (was nicht ganz klar ist), daß der Weg vom Azoxybenzol zum Benzolazobiphenyl durch das ungesättigte Mol

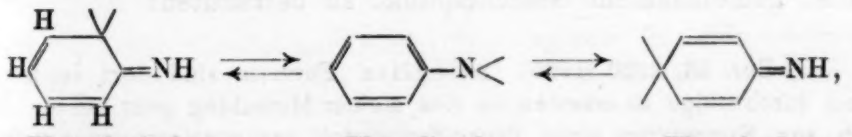


überbrückt wird, so geht ihre und meine Auffassungsweise



im wesentlichen kaum auseinander.

Die Formel I entspricht vollkommen den zur Beschreibung gewisser Reaktionen des Phenylhydroxylamins von Stieglitz[2]) vorgeschlagenen:

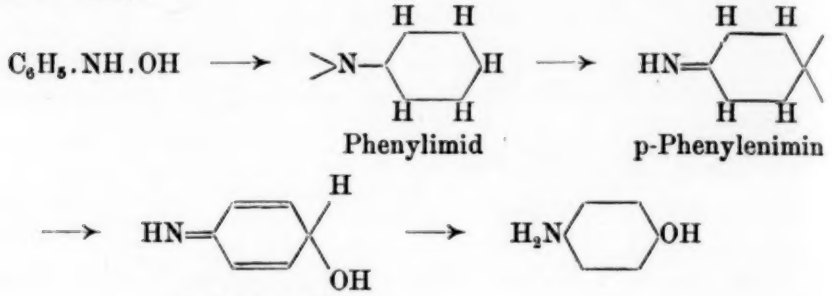


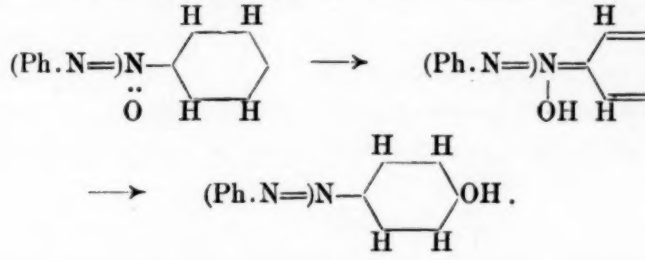
o-Phenylenimin Phenylimid p-Phenylenimin

[1]) Neben p- entsteht, wie ich zeigte, auch etwas o-Oxyazobenzol [B. 33, 3192 (1900)]:

[2]) Am. 29, 49 (1903).

die mir, wie aus einer kürzlich erschienenen Mitteilung[1]) hervorgeht, durchaus beachtenswert erscheinen; ich halte ihre Einführung in die Chemie des Phenylhydroxylamins im bestimmten Falle[2]) sogar für sehr zweckdienlich, da sie die Analogie der Umlagerungen des Phenylhydroxylamins in Aminophenol und des Azoxybenzols in Oxyazobenzol einigermaßen zum Ausdruck bringen:

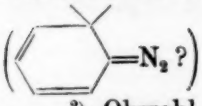




Die Annahme von Zwischenprodukten mit einem zweiwertigen, das Glied eines chinoiden Benzolrings bildenden Kohlenstoffatom ermöglicht, noch eine Reihe anderer Umlagerungen, bei denen Benzol-Wasserstoffatome beteiligt sind, unter gemeinsamem Gesichtspunkt zu betrachten:

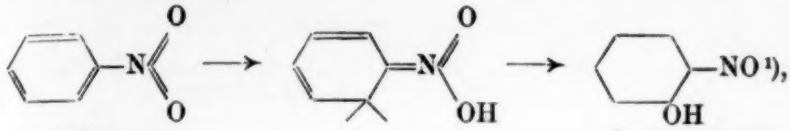
---

[1]) Ber. 53, 2320 (1920). Stieglitz' Formeln sind dort verdruckt und durch obige zu ersetzen. — Aus meiner Mitteilung geht hervor, daß ich zur Konzeption einer Benzolformel mit zweiwertigem (oder 2 freie Valenzen aufweisendem) Kern-Kohlenstoffatom ohne Kenntnis der Stieglitzschen Arbeit gelangte bei Erörterung der Formel der Diazoanhydride

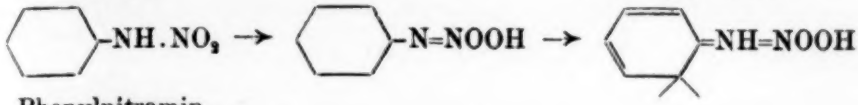


a. a. O. 2317.

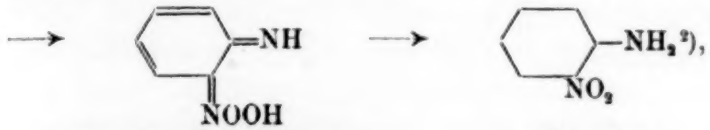
[2]) Obwohl sie mir gerade zur Deutung der von Stieglitz besprochenen Reaktion nicht anwendbar scheint. Näheres in der oben S. 270 Note 1 u. 2 angekündigten Ann.-Abhandlung „Arylhydroxylamine und Arylazide — eine Parallele" (1921).

1. 

Nitrobenzol — o-Nitrosophenol

2. 

Phenylnitramin



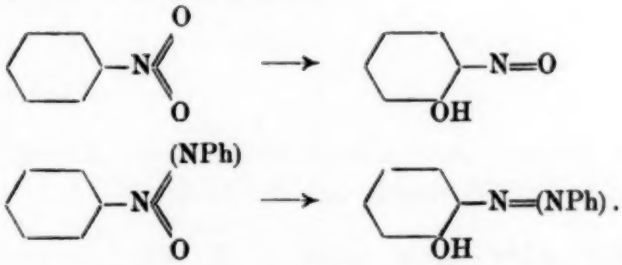
Phenylimino-o-nitronsäure (o-aci-Nitranilin) — o-Nitranilin

3.

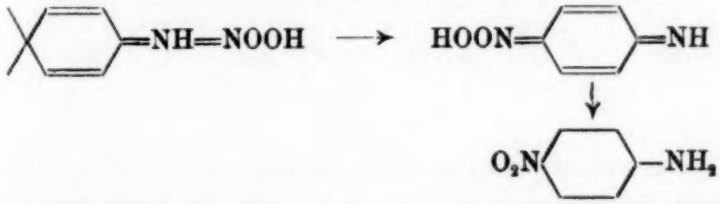
α-Naphtylnitramin — α-Diazonaphtalinsäure

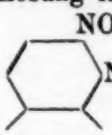
---

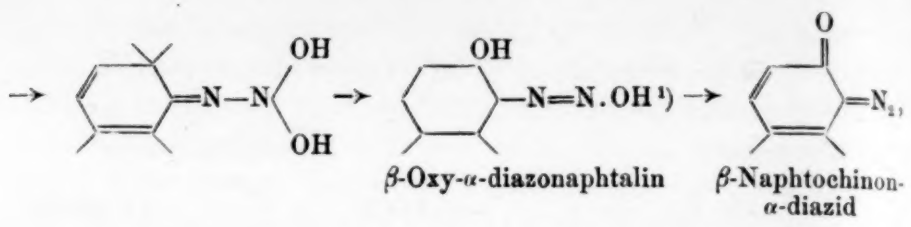
[1]) Diese Umlagerung nehmen Wohl und Aue [Ber. 34, 2442, (1901); 36, 4135 (1903)] bei ihrer Synthese des Phenazin-N-oxyds [s. a. Bamberger und Ham, Ann. Chem. 382, 82 (1911)] an. Sie entspricht genau der des Azoxy- und o-Oxyazobenzols:



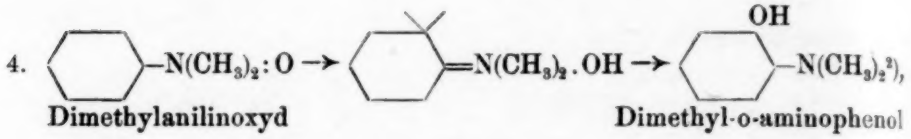
[2]) Zugleich entsteht p-Nitranilin [Ber. 26, 490 (1893)]:



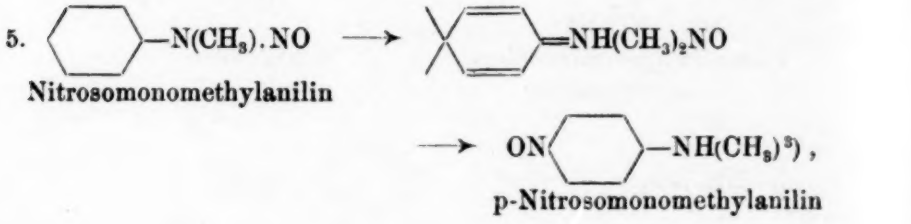
[3]) Unveröffentlichter Versuch. In mineralsaurer Lösung lagert es sich nach Art anderer Arylnitramine um, nämlich in:  .



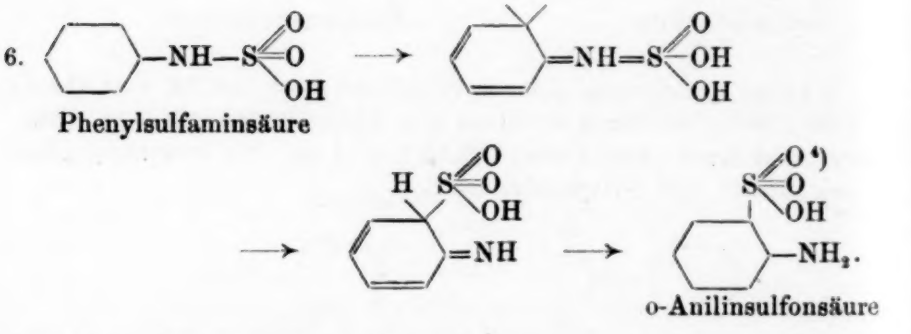
β-Oxy-α-diazonaphtalin — β-Naphtochinon-α-diazid



Dimethylanilinoxyd — Dimethyl-o-aminophenol

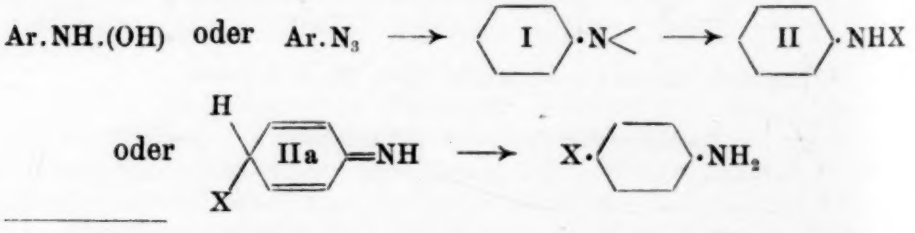


Nitrosomonomethylanilin — p-Nitrosomonomethylanilin



Phenylsulfaminsäure — o-Anilinsulfonsäure

Ich habe früher[5]) sämtliche Reaktionen der Arylhydroxylamine (und der Arylazide) durch das Schema:



---

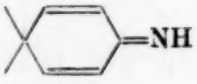
[1]) Nicht isoliert, weil es sich spontan zum Naphtochinondiazid anhydrisiert.

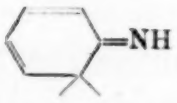
[2]) Ber. **32**, 1884 (1899). [3]) O. Fischer und Hepp.

[4]) Ber. **30**, 2274 (1897); s. a. **30**, 654 (1897).

[5]) Ber. **34**, 61—86 (1901); „Arylhydroxylamine und Arylazide — eine Parallele" die oben (S. 270, Note 1 u. 2) angekündigte Abhandlung [Ann. Chem. **424**, 233 (1921); s. a. Ber. **33**, 3606, 3622 (1900)].

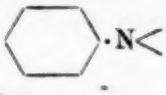
ausgedrückt. Heute füge ich im Anschluß an die voranstehenden Darlegungen hinzu, daß man hinter I das Stieglitzsche Symbol



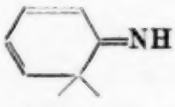
bzw.


einschalten kann, das alle unter obiges Schema fallenden Reaktionen darzustellen erlaubt, ausgenommen diejenigen der para-methylierten Arylhydroxylamine und Arylazide.

Man kann sogar (mit der nämlichen Einschränkung in Bezug auf die genannten Körperklassen) das Symbol



ganz fortlassen und durch

bzw.


ersetzen — wenn ich dies auch aus subjektiven Gründen nicht für ratsam halte.

Die quantitative Bestimmung des Citronellols mittels der Formylierungsmethode;

von

Alexander St. Pfau.

[Mitteilung aus dem Laboratorium der Firma Givaudan & Cie., Vernier bei Genf.]

(Eingegangen am 9. Mai 1921.)

Für die quantitative Bestimmung des Citronellols in Gemischen mit Geraniol wurde von Schimmel & Co.[1]) eine Methode eingeführt, die sich auf die verschiedene Beständigkeit der beiden Alkohole gegen konzentrierte Ameisensäure in der Wärme gründete. Das Geraniol spaltet dabei Wasser ab und wird unter Bildung von Kohlenwasserstoffen zersetzt, während das Citronellol in sein Formiat übergeht und nach Auswaschen des Gemisches durch Verseifen quantitativ bestimmt werden kann. Nach diesem Verfahren wurde verschiedentlich der Citronellolgehalt von Geranium- und Rosenölen bestimmt.[2])

Die für Citronellol ermittelten Werte waren durchweg zu hoch.[3]) Zum Teil erklärt sich dies aus dem Umstand, daß das Geraniol nicht vollständig zersetzt, sondern in geringem Umfange ebenfalls verestert wird. Schimmel & Co.[4]) fanden beim Verseifen von formyliertem Geraniol 9,5% und 11,15% (ber. als Geraniol); W. H. Simmons[5]) ermittelte bei reinem Geraniol mit Hilfe derselben Methode 13,7% (ber. als Citro-

---

[1] Bericht von Schimmel & Co., April 1901, 50; Oktober 1904, 82; vgl. auch Walbaum u. Stephan, Ber. **33**, 2307 (1900).

[2]) C. Satie, Amer. Perfumer **1**, Nr. 12, S. 12 (1907); W. H. Simmons, Pharm. Journ. **91**, 143 (1913); Perfum. Record **4**, 328 (1913); W. H. Simmons, The Analyst **40**, 491 (1915).

[3]) Gildemeister-Hoffmann, II. Aufl., Bd. 1, S. 600.

[4]) Bericht von Schimmel & Co., Oktober 1912, 39.

[5]) Pharm. Journ. **91**, 143 (1913).

nellol). — Eine weitere Fehlerquelle besteht darin, daß in dem ausgewaschenen Formylierungsprodukt infolge der Wasserabspaltung des Geraniols das ursprüngliche Mischungsverhältnis nicht mehr vorhanden ist, was ebenfalls den scheinbaren Citronellolgehalt erhöht.

Andere Umstände spielen jedoch bei der Reaktion eine größere Rolle. Sowohl Simmons[1]) wie Schimmel & Co.[2]) fanden bei Anwendung der Formylierungsmethode auf reines Citronellol (wo also beide oben erwähnten Fehlerquellen wegfielen) Werte, die erheblich von 100% abwichen. Während aber Simmons nur 83,4% ermittelte, fanden Schimmel & Co., besonders bei frischen Präparaten, stets zu hohe Werte: 116,5%, 114,8%, 108%, 106,1%. Sie schreiben[2]): „Eine bestimmte Erklärung für diese Erscheinung können wir nicht geben, jedenfalls ist aber daraus zu schließen, daß beim Formylieren auch das Citronellol eine teilweise Veränderung erleidet." Dieselben Beobachtungen wurden schließlich in einem englischen Fachblatt[3]) mitgeteilt, wobei ebenfalls festgestellt wurde, daß Citronellol, besonders frisch dargestelltes, zu hohe Werte gibt: 119,8%, 110,9%, 96,6%, 114,4%.

Für die Nachprüfung des Verfahrens gelangten durch Reduktion von Citronellal (aus Java-Citronellöl) dargestellte und sorgfältig fraktionierte Citronellolpräparate zur Verwendung; das eine war 6 Monate alt, das zweite frisch dargestellt, das dritte aus Citronellolglykol durch Wasserabspaltung frisch wiedergewonnen. Die Konstanten waren:

	1.	2.	3.
Siedepunkt	105° $_{7^1/_2\,mm}$	100° $_{6\,mm}$	107° $_{8\,mm}$
$d_{15^{\circ}}$	0,8658	0,8608	0,8628
α_D	$+3^{\circ}\,5'$	$+3^{\circ}\,22'$	$+2^{\circ}\,52'$
$n_{D15^{\circ}}$	1,4605	1,4593	1,4585
Molekularrefraktion . . .	49,46	49,64	49,44 ber. 49,44
Lösl. in 60 prozent. Alkohol	3,3 Vol.	3,6 Vol.	3,9 Vol.

Je 10 ccm Citronellol wurden mit 20 ccm Ameisensäure auf dem Drahtnetz mit Steigrohr 1 Stunde gelinde gekocht,

[1]) Pharm. Journ. **91**, 143 (1913).
[2]) Bericht von Schimmel & Co., Oktober 1913, 60.
[3]) Perfum. Record **5**, 51 (1914).

abgekühlt, mit 100 ccm Wasser verdünnt und mit Wasser bis zur neutralen Reaktion ausgewaschen; nach Trocknen mit Na_2SO_4 wurde je 1 g des formylierten Produktes mit 20 ccm alkoholischer $^1/_2$-n. KOH 1 Stunde am Rückflußkühler (wegen der stets erfolgenden Bildung von Äthylformiat) auf dem Wasserbade gekocht und nach Verdünnen mit Wasser die überschüssige Lauge mit $^1/_2$-n. H_2SO_4 zurücktitriert (Phenolphtalein).

Es zeigte sich, daß selbst bei genauer Einhaltung der gleichen Bedingungen die Resultate ungleichmäßig waren. Das alte Muster gab beim Behandeln mit:

	100 prozent. Ameisensäure: (d_{15^0}: 1,224)	90 prozent.:	85 prozent.
E.Z. n. d. Formlg.:	294,5 = 96,1 % Citronellol[1])	271,6 =	263,7 =
	297,5 = 97,3 „ „	87,5 %	84,5 %
	321,0 = 106,4 „ „		

Das frische mit 100 prozent. Ameisensäure:

E.Z. n. d. Formlg.: 347,3 = 117,0 % Citronellol.
Nach 1 Monat: 326,3 = 108,5 „ „

Das Präparat aus Citronellolglykol mit 100 prozentiger Ameisensäure:

E.Z. n. d. Formlg.: 327,8 = 109,1 % Citronellol.
332,3 = 110,9 „ „

Auffällig war bei allen Produkten der verhältnismäßig schwache Geruch. Um die Sache näher zu untersuchen, wurden die Versuche in etwas größerem Maßstab wiederholt.

1. Formylierung mit 100 prozent. Ameisensäure.

100 g Citronellol (Präp. 1) wurden mit 200 ccm 100 prozentiger Ameisensäure wie oben formyliert, das Reaktionsprodukt mit Wasser und Äther versetzt, ausgewaschen, getrocknet, der Äther (zum Schluß im Vakuum bei 70°) verjagt. Es resultierten 111,5 g Produkt von der E.Z. 295,2 = 96,4 % Citronellol.

Trotz der anscheinend geringen Abweichung von der Theorie zeigte die darauffolgende fraktionierte Destillation, daß die Übereinstimmung nur zufällig war.

---

[1]) Berechnet nach der Formel:

$$\% \text{ Citronellol} = \frac{\text{E.Z.} \cdot 156{,}2}{(2003{,}6 - \text{E.Z.}) \cdot 0{,}28}.$$

100 g des formylierten Produktes wurden in einem Ladenburg-Kolben fraktioniert; 30—40 Tropfen pro Minute, Siedepunkt korr.

Fraktion	Bad	Sdp.	Druck	Menge	E.Z.	E.Z. im Verhältnis zur Gesamtmenge
1.	−145°	−110°	5 mm	9,8 g	284,2	28,1
2.	−150°	−115°	„	7,2 „	294,5	21,4
3.	−165°	−120°	„	8,0 „	299,8	24,2
4.	−175°	−130°	„	11,6 „	319,9	37,4
5.	−190°	−140°	„	17,2 „	342,6	59,5
6.	−210°	−150°	„	15,5 „	357,6	55,9
Rückst.				29,8 „	218,2	65,6
				99,1 g		292,1

2. Formylierung mit 85prozent. Ameisensäure.

Bedingungen dieselben, wie beim Versuch mit 100prozent. Säure. 107,8 g Produkt von der E.Z. 263,0 = 84,3% Citronellol. 100 g wurden fraktioniert:

1.	−135°	−100°	6 mm	7,7 g	231,4	17,9
2.	−145°	−110°	„	23,4 „	283,8	66,9
3.	−160°	−120°	„	12,6 „	286,3	36,3
4.	−180°	−130°	„	8,9 „	284,4	25,5
5.	−210°	−140°	„	23,1 „	296,9	69,1
Rückst.				23,6 „	200,2	47,6
				99,3 g		263,3

Bei beiden Versuchen waren also beträchtliche Mengen hochsiedender Produkte entstanden. Die E.Z. der einzelnen Fraktionen wiesen einen allmählichen Anstieg auf und waren im ersten zum Teil bedeutend höher, als sich für reines Citronellylformiat berechnet (304,6); die höheren Fraktionen waren fast geruchlos.

Die Produkte mehrerer Operationen wurden vereinigt und einer sehr häufigen fraktionierten Destillation mit Aufsatz unterworfen. Es stellte sich heraus, daß beim Behandeln mit 100prozent. Ameisensäure in der Hauptsache drei Verbindungen, zu etwa gleichen Teilen, entstanden waren; dieselben drei Verbindungen wurden im Reaktionsprodukt mit 85prozent. Säure

nachgewiesen, nur trat hier die höchstsiedende in der Menge stark zurück.

Isoliert wurden:

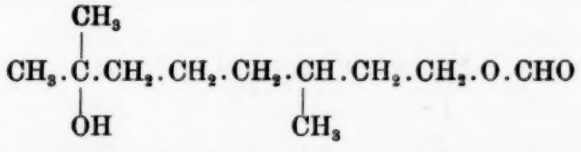
1. Citronellylformiat. Sdp. 99—100° (korr.) bei 7 mm. E.Z. 287,0 = 94,2% Ester. Nach Verseifen ging die ganze Menge bei 103,5—104° (7 mm) über.[1])

2. Eine Fraktion vom Sdp. 129° (korr.) bei 5 mm. Farblose, leichtbewegliche Flüssigkeit von sehr schwachem Geruch; beim Erhitzen unter Atmosphärendruck fand Abspaltung von Wasser und Ameisensäure statt.

0,2082 g gaben 0,4954 g CO_2 und 0,2030 g H_2O.

Berechnet für $C_{11}H_{22}O_3$ (202,2):		Gefunden:
C	65,28	64,90 %
H	10,97	10,91 „ .

Die Verbindung unterschied sich vom Citronellylformiat durch einen Mehrgehalt von 1 Mol. Wasser. In Übereinstimmung damit stand die E.Z.: ber. für $C_{10}H_{21}O_2.CHO$ 277,4, gef. 275,6. Es war also durch Wasseranlagerung an die doppelte Bindung des Citronellylformiats die Verbindung



entstanden, das Monoformiat des von Tiemann u. Schmidt[1]) zuerst dargestellten Citronellolhydrats oder -glykols.

$d_{15°}$: 0,9651. α_D: +1°46′. $n_{D15°}$: 1,4488.
Mol.-Refr. ber. 56,18; gef. 56,17.

Mit 60 prozent. Alkohol in jedem Verhältnis mischbar; löslich in 3,5 Vol. 50 prozent. Alkohol.

3. Eine Fraktion vom Sdp. 140—141° (korr.) bei 7 mm. Farblose, leichtbewegliche Flüssigkeit von sehr schwachem, wenn auch etwas ausgeprägterem Geruch, als bei der vorigen Fraktion. Schon beim Destillieren unter 15 mm fand Abspaltung von Ameisensäure statt. Beim langen Stehen an der Luft trat teilweise Verseifung unter Bildung von Ameisensäure auf.

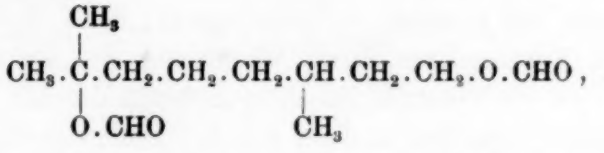
---

[1]) Tiemann und Schmidt [Ber. 29, 907 (1896)] geben für Citronellylformiat 97—100° bei 10 mm, für Citronellol 108—109° bei 10 mm an.

0,3028 g gaben 0,7011 g CO_2 und 0,2584 g H_2O.

Berechnet für $C_{12}H_{22}O_4$ (230,2):		Gefunden:
C	62,55	63,15 %
H	9,63	9,55 „ .

Die E.Z. war: ber. für $C_{10}H_{20}O_2(CHO)_2$ 487,4, gef. (bei 2 stündiger Verseifung) 471,5. Die Verbindung besaß zweifellos die Konstitution:



war also das Diformiat des oben erwähnten Citronellolglykols.

$d_{18°}$: 0,9976. α_D: +1° 33′. $n_{D18°}$: 1,4425.
Mol.-Refr. ber. 60,92; gef. 61,13.

Löslich in 12,5 Vol. 60 prozent. Alkohol.

Beide Ester ließen sich leicht durch Kochen mit alkoholischem Kali zum Glykol verseifen, einem dickflüssigen, farb- und geruchlosen Öl vom Sdp. 125—128° bei 4 mm; beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure ging das Glykol restlos in Citronellol[1]) über.

4. Außer den drei Estern wurden bei dem mit 85 prozent. Säure behandelten Produkt manchmal im Vorlauf einige Tropfen einer tief siedenden Flüssigkeit erhalten, die vielleicht aus einem aliphatischen oder cyclischen Terpen bestand. Da aber dieses Terpen wahrscheinlich unter dem Einfluß der Ameisensäure polymerisiert wurde, mußte es sich fast ausschließlich im Destillationsrückstand vorfinden. — Beim Produkt aus der Behandlung mit 100 prozent. Säure gingen schon die ersten Tropfen beim Siedepunkt des Citronellylformiats über.

5. Schließlich wurde bei allen Versuchen etwas unverändertes Citronellol wiedergewonnen.

Das Mengenverhältnis der einzelnen Bestandteile schwankte sehr und hing von den Versuchsbedingungen ab. Im Durchschnitt waren etwa entstanden:

---

[1]) oder Rhodinol, vgl. Barbier u. Locquin, Compt. rend. 157, 1114 (1913).

	Mit 100 prozent. Säure:	Mit 85 prozent. Säure:
Terpene + Citronellol . . .	1 %	3 %
Citronellylformiat	20 „	30 „
Citronellolglykolmonoformiat	35 „	40 „
Citronellolglykoldiformiat .	29 „	12 „
Polymeris. Rückstand . . .	15 „	15 „
	100 %	100 %

Bemerkenswert ist die Bildung von Monoformiat beim Kochen mit **100 prozent.** Ameisensäure. Daß dasselbe nicht etwa beim Auswaschen durch Verseifung des Diformiats entstand, bewies ein Versuch, bei dem es durch direkte Destillation des Reaktionsgemisches isoliert wurde; auch war das Diformiat keineswegs so leicht verseifbar: nach 2 stündigem Schütteln von reinem Diformiat mit dem 40 fachen Volumen Wasser war die E.Z. fast unverändert. Das Wasser entstand also bei der Veresterung der primären Hydroxylgruppe und lagerte sich sodann an die Doppelbindung an. Dementsprechend mußte Citronellylformiat bei genau gleicher Behandlung wie Citronellol eine Erhöhung der E.Z. aufweisen, da sich in diesem Falle kein Monoformiat bilden konnte.

Citronellylformiat von der E.Z. 301,2 (98,9 prozentig) gab ein Produkt von der E.Z. 341,8; dasselbe bestand aus etwa:

Citronellylformiat	35 %
Citronellolglykoldiformiat . . .	50 „
Polymeris. Rückstand	15 „
	100 %

Mit der Bildung des Citronellolglykoldiformiats erklären sich die von verschiedenen Beobachtern gefundenen höheren Zahlen. Was die niedrigeren Werte von Simmons anbetrifft, so stimmen sie mit den von mir mit 85 prozent. Säure gefundenen überein. Er hat also entweder bei seinen Formylierungen keine wasserfreie Säure verwendet, oder die Art der Behandlung (Kochen, Auswaschen usw.) war eine andere. — Jedenfalls folgt aus den oben mitgeteilten Befunden, daß die Formylierungsmethode bei Citronellolbestimmungen in Gemischen ungleichmäßige Resultate liefert und über den wahren Citronellolgehalt keinen Aufschluß gibt.

Über die Zusammenstellung der Molekularvolumen der Oxyde im periodischen System;

von

D. Balarew.

(Eingegangen am 28. April 1921.)

Die von Brauner und Wates[1]) im Jahre 1881 gegebene Tabelle der Molekularvolumen der Oxyde ist ziemlich alt. Es fehlen darin die Molekularvolumen von mehreren Oxyden, weil ihre spezifischen Gewichte zur Zeit noch nicht bestimmt waren. Andere von den in der Tabelle angegebenen Molekularvolumen müssen nach den neuen genauen Bestimmungen des spezifischen Gewichts korrigiert werden. In seinem Buche: „Das periodische System“[2]), gibt Rudorf eine Tabelle der Molekularvolumen der Oxyde, aber viele von den dort gegebenen Werten sind unrichtig.

In dieser meiner Mitteilung gebe ich eine neue Tabelle (s. S. 284) der Molekularvolumen der festen Oxyde, die derjenigen von Brauner und Wates ähnlich ist.

Für die Tabelle, wie auch bei dem Ausbau der weiter unten gegebenen Kurven benutzte ich Richards Anordnung der chemischen Elemente (vgl. Tabelle).

Die Kurven, welche uns den Zusammenhang zwischen den Molekularvolumen und den Atomgewichten darstellen (Fig. 1), zeigten keinen besonders regelmäßigen Verlauf.

Von den Kurven der einzelnen Untergruppen des periodischen Systems haben acht in ihrem ersten Teil ein Minimum, zeigen aber im übrigen einen sehr regelmäßigen Verlauf (Fig. 2). Wenn wir die Orte der Minima in diesen Kurven bestimmen, so zeigt sich ein gewisser Zusammenhang zwischen diesen Orten, der Zahl der Untergruppen und den Atomgewichten. Diesen

---

[1]) Ber. **14**, 48—53 (1881).

[2]) G. Rudorf, Das periodische System S. 207 (1904).

Molekularvolumen der Oxyde.

	Li_2O	8,3		BeO	8,4		B_2O_3	19,1		CO_2	28,2		N_2O_5	32,9?				
	Na_2O	13,4		MgO	11,8		Al_2O_3	12,8		SiO_2	26,1		P_2O_5	29,5		SO_3	41		Cl_2O_7	85?
K_2O	17,7		CaO	16,4		Sc_2O_3	17,6		TiO_2	18,9		V_2O_5	25,6		CrO_3	35,4		Mn_2O_7	46,2?	
	12,5	Cu_2O		14	ZnO		?18	Ga_2O_3		22,1	GeO_2		26,8	As_2O_5	—				
Rb_2O	23,5		SrO	22,5		Y_2O_3	22,4		ZrO_2	22,2		Nb_2O_5	29,1		MoO_3	32			
	15,4	Ag_2O		15,8	CdO		19,2	In_2O_3		22,5	SnO_2		28,6	Sb_2O_5		34,5	TeO_3		
Cs_2O	31,2		BaO	26,7		La_2O_3	25,1		CeO_2	25,5		—			—				
		—			—			—			—			—			—		
	—			—		Yb_2O_3	21,3?			—		Ta_2O_5	30,1		WO_3	36,6			
	? 16,5	Au_2O		19,4	HgO		22,3	Tl_2O_3		25,4	PbO_2		48,6	Bi_2O_5			—		
	—		RaO				—		ThO_2	26		—			UrO_3	56?			

Zusammenhang können wir jedoch nicht durch eine streng bestimmte Kurve für beide Untergruppen bzw. durch zwei

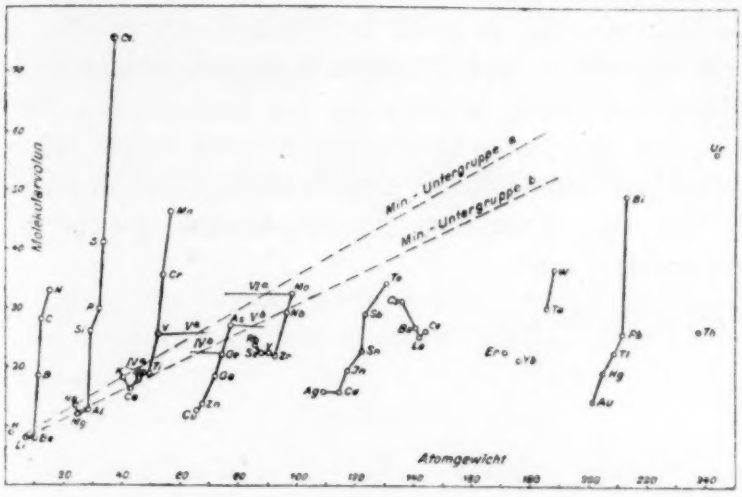


Fig. 1.

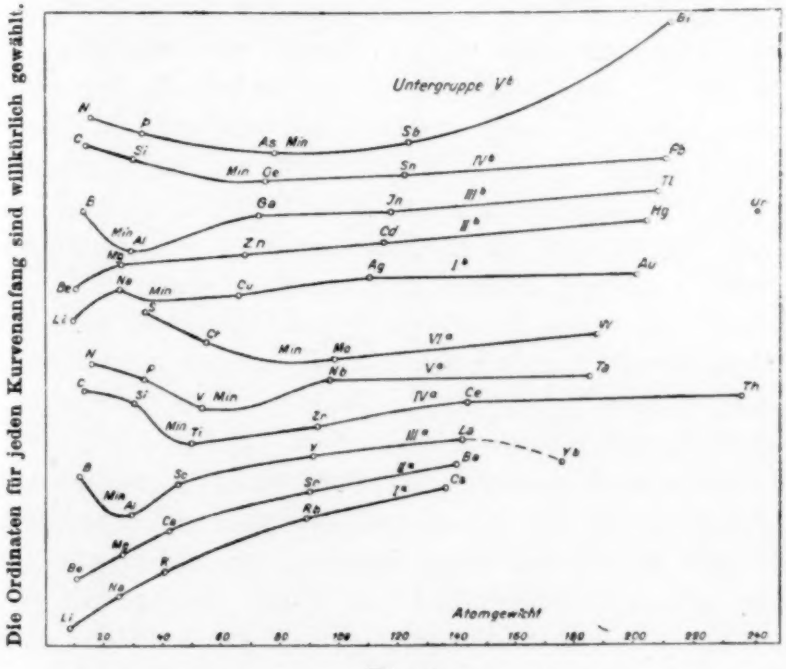


Fig. 2.

Kurven (eine Kurve für jede Untergruppe) ausdrücken, weil wir die Orte der Minima nicht genau bestimmen können. Die Richtung der Minima können wir jedoch mit einiger Wahr-

scheinlichkeit bestimmen. Aus diesen Richtungen (Fig. 1) geht hervor, daß sich ein Minimum in der Kurve der Untergruppe I b finden lassen muß und keines in der der Untergruppe II b, wie das ja auch in Wirklichkeit zutrifft.

Die Figuren 1 und 2 zeigen übrigens deutlich, daß die sekundären (partialen) Minima in der Veränderung der Molekularvolumen der festen Oxyde das Resultat einer allgemeinen Regelmäßigkeit sind. Diese Regelmäßigkeit unterscheidet sich jedoch von der einfachen, die gewöhnlich im periodischen System gesucht wird.

Sofia, Universität.

Über Pyrokondensationen in der Pyridinreihe;

von

Hans Meyer und **Alice Hofmann-Meyer.**

(Eingegangen am 9. Mai 1921.)

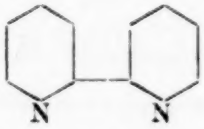
In Fortsetzung unserer Studien über Pyrokondensationen[1]) haben wir auch die heterocyclischen Ringsysteme zu untersuchen begonnen.

Pyridin.

Um das Pyridin zum Zerfall zu bringen, muß man helle Rotglut anwenden. Es wurde mit einem 1 m langen Kolben und Luftkühlung gearbeitet. Beim Fraktionieren ging nach dem unveränderten Pyridin fast alles von 265—285° über. Im Kolben verblieb etwas schwarzes Harz, das in Ferrosulfatlösung teilweise mit tief dunkelroter Farbe löslich war. Konzentrierte Salpetersäure brachte die Färbung zum Verschwinden. Die ursprünglich farblose Fraktion 265—268° färbte sich beim Stehen dunkel. Durch Wasserdampf wurde zunächst ein Anteil übergetrieben, der in Wasser schwer löslich war und an Blausäure und Diphenyl erinnernden Geruch besaß. Später ging das Wasser mit gelblicher Farbe über, war aber geruchlos. Das Erstübergegangene wurde mit Äther ausgeschüttelt und der Ätherrückstand nochmals destilliert. Es ging fast alles zwischen 265 und 275° über. Der kleine Rückstand zeigte mit Ferrosulfatlösung keine Färbung. Beim Stehen in der Kälte krystallisierte das Destillat zum größten Teil in breiten, zusammenhängenden, nur schwach gelblichen Nadeln aus, die bei 67—69° schmolzen. Nach dem Umkrystallisieren aus sehr verdünntem Alkohol lag der Schmelzpunkt der nun mehr ganz farblosen Substanz konstant bei 69°. Die Substanz war in Ferrosulfat und Ferroammonsulfat mit intensiv roter Farbe löslich. Durch Äther konnte dieser Lösung nichts entzogen

[1]) Vgl. Monatsh. **37**, 681 (1916); **38**, 141, 343 (1917).

werden. Konzentrierte Salpetersäure ließ die Rotfärbung zunächst noch dunkler werden, ein weiterer Zusatz brachte sie vorübergehend zum Verschwinden, schließlich trat schöne Blaufärbung ein. Durch diese Reaktionen war es schon mehr als wahrscheinlich gemacht, daß das vorliegende Reaktionsprodukt α,α-Dipyridyl



sei. Um diese Annahme vollständig sicher zu stellen, haben wir uns durch Destillation von picolinsaurem Kupfer nach Blau[1]) ein Vergleichspräparat dargestellt. Die Identität war vollkommen.

Der flüssig gebliebene Anteil des Destillats, der beim Stehen noch weitere Mengen von α,α-Dipyridyl abschied, wurde nun mit einer Lösung von Mohrschem Salz verrieben und mit Äther ausgeschüttelt. Dadurch wurde die Gesamtmenge des α,α-Dipyridyls als komplexes Eisensalz zurückgehalten.

Nach dem Abdunsten des Äthers verblieb ein gelblicher Rückstand von butterartiger Konsistenz, der beim starken Abkühlen zu einem Glase erstarrte. Er wurde mit mäßig konzentrierter Salzsäure verrieben, wobei eine kleine Menge Harz ungelöst zurückblieb. Die filtrierte Lösung wurde mit Alkali übersättigt, mit Äther erschöpft und der Äther verdunstet. Der Rückstand ließ sich wieder nicht krystallinisch erhalten. Er wurde nochmals in Salzsäure gelöst und ein Teil mit Platinchlorwasserstoffsäure versetzt. Der zunächst erhaltene gelbe amorphe Niederschlag verwandelte sich rasch in strahlig angeordnete Nädelchen. Erwärmt man die Krystalle in der Mutterlauge, so werden sie, ohne in Lösung zu gehen, in gelbe Aggregate verwandelt, die unter dem Mikroskop das Aussehen von Tannenbäumen besitzen, zum Teil auch sich zu sternförmigen Gebilden gruppieren, die Formen besitzen wie die Schneeflocken. Das Salz ist gegen Wärme wenig beständig und färbt sich schon auf der Tonplatte rasch dunkel.

Sublimatlösung fällt aus einer anderen Partie des Chlorhydrats grauweiße Krystalle, die bei 148—149° unter Schwarz-

[1]) Monatsh. 10, 375 (1889).

färbung schmolzen. Die Mutterlauge färbte sich beim Stehen violett. Ein Anteil der freien Base wurde in Alkohol, worin die Substanz leicht löslich ist, aufgenommen und mit alkoholischer Pikrinsäurelösung versetzt. Das zum Teil harzig ausgefallene Pikrat ließ sich aus Wasser umkrystallisieren und zeigte dann den Schmp. 149—150°. Die nach der Behandlung mit Wasserdampf im Kolben zurückgebliebene gelbliche Flüssigkeit wird von kleinen Mengen Harz filtriert und mit Äther erschöpft. Der Ätherrückstand, ein geruchloses gelbliches Öl, lieferte ein Pikrat, das bei 201° zu einer schwarzen Flüssigkeit schmolz.

Der Rest der Base wurde in verdünnter Schwefelsäure gelöst und mit 5 prozent. Permanganat auf dem Wasserbade digeriert, bis weitere Zusätze von Permanganat auch nach längerer Zeit nicht mehr entfärbt wurden. Dann wurde durch Aufkochen entfärbt, die schwach gelbe Lösung vom Braunstein getrennt, mit Pottasche neutralisiert und stark eingedampft. Durch Alkoholzusatz wurde das Kaliumsulfat ausgefällt und das Filtrat von Alkohol befreit. Die mit Wasser auf 60° erwärmte Lösung wurde mit überschüssiger, gesättigter Kupferacetatlösung versetzt. Nach eintägigem Stehen hatte sich das charakteristische Kupfersalz der Picolinsäure abgeschieden. Das Filtrat wurde nach Zusatz von Essigsäure gekocht, wobei ein hellbläulicher Niederschlag entstand. Man dampft ohne zu filtrieren auf dem Wasserbade ein, verdünnt wieder mit Wasser, filtriert, wäscht das gesammelte Kupfersalz, suspendiert es in Wasser und zerlegt mit Schwefelwasserstoff. Das Filtrat schied nach dem Konzentrieren farblose Krusten ab, die aus viel Wasser umkrystallisiert wurden. Schmelzpunkt im geschlossenen Capillarröhrchen 300°. Schmelzpunkt, Löslichkeit und alle anderen Eigenschaften ließen die Substanz als Isonicotinsäure erkennen. Nicotinsäure war nicht aufzufinden.

Da die Menge des erhaltenen picolinsauren Kupfers zu klein war, um daraus die freie Säure darzustellen, wurde das Salz in einem Röhrchen erhitzt und der entstandene Anflug mit Ferrosulfatlösung befeuchtet. Es trat die charakteristische Rotfärbung ein (Bildung von α,α-Dipyridyl).

Von Dipyridylen sind die nachfolgenden bekannt, deren Eigenschaften mit angeführt werden:

Dipyridyl	Schmelzpunkt	Siedepunkt	Löslich in Wasser	Geruch	Pikrat	Chloroplatinat
$\alpha\,\alpha$ [1])	69,5°	272,5°	Ziemlich schwer, mit Wasser flüchtig	Stark aromatisch, angenehm	Schmp. 155°, citronengelb	Orange, sehr schwer löslich, mikr. Krystalle
$\alpha\,\beta$ [2])	flüssig	287—289°	Fast unlöslich, mit Wasser kaum flüchtig	Riecht schwach nach Pyridin	Schmp. 149,5°, mattgelb	Lichtgelb, schwer löslich
$\beta\,\beta$ [3])	68°	291—292°	Mit Wasser mischbar	Fast geruchlos	Schmp. 232°, lichtgelb	Fast unlöslich in Wasser, orangegelb
$\gamma\,\gamma$ [4])	114°	305°	In heißem Wasser ziemlich löslich, kalt fast unlöslich	Geruchlos		Fast unlöslich, lichtgelb
$(\alpha\,\gamma)$ [5])	flüssig	280—282°	Sehr schwer flüchtig mit Wasser	Geruchlos	Schmp. 208°, matte, hellgelbe Nadeln	Sehr schwer löslich, hellgelb

Von den drei bei der Pyrokondensation des Pyridins erhaltenen Dipyridylen ist somit das eine als α,α-Derivat anzusprechen, während die beiden anderen mit den von Skraup und Vortmann, bzw. Roth erstmalig erhaltenen Substanzen zu identifizieren sind — die Konstitution der Rothschen Base ist durch das Ergebnis unseres Oxydationsversuches als das α,γ-Dipyridyl erwiesen.

Somit werden bei der Überhitzung des Pyridins zunächst die α-Wasserstoffatome abgespalten: als Hauptprodukt entsteht das α,α'-Dipyridyl, durch Nebenreaktionen α,β- und α,γ-Dipyridyl.

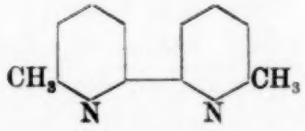
Daß Roth, der Pyridin durch glühende Röhren schickte, nur ein Dipyridyl erhielt (dessen Konstitution er nicht ermittelte),

[1]) Blau, Monatsh. **10**, 378 (1889).
[2]) Skraup u. Vortmann, Monatsh. **3**, 599 (1882).
[3]) Skraup u. Vortmann, Monatsh. **4**, 591 (1883).
[4]) Weidel u. Russo, Monatsh. **3**, 855 (1882).
[5]) Roth, Ber. **19**, 360 (1886).

rührt daher, daß er nur das beim Versetzen des Rohproduktes mit Salzsäure ausfallende Chlorhydrat in Untersuchung zog.

α-Picolin.

Die sorgfältig gereinigte Base wurde bei heller Rotglut kondensiert. Es bildeten sich dabei kohlige Massen, deren Menge zwar nicht groß war, die aber beim Fraktionieren heftiges Stoßen verursachten, so daß es nötig war, das Reaktionsprodukt vor der Destillation zu filtrieren. Nach dem Abtrennen von viel Unverändertem wurde ein Anteil bis 210° aufgefangen, der gelblich war und bläuliche Fluorescenz zeigte. Die Hauptmenge des Reaktionsproduktes ging dann bei 260—290° über. Nachdem das Thermometer auf ca. 300° gestiegen war, blieb im Kolben eine voluminöse, schwarze, aufgetriebene Masse, die beim Erkalten glasig erstarrte. Die Hauptfraktion wurde nochmals destilliert und der bei 270—295° übergehende Anteil mit Wasserdampf behandelt. Der flüchtige Anteil bildete ein nicht krystallisierendes Öl von nicht unangenehmem Geruch. Er wurde mit überschüssiger Ferrosulfatlösung geschüttelt. Es trat teilweise Lösung und die dunkelrote Färbung ein, die das α,α-Dipyridyl zeigt, woraus geschlossen werden mußte, daß hier ein analoges Produkt der Formel



vorliegt. Es wurde mit Äther ausgeschüttelt. Die rote, wäßrige Lösung wurde abgetrennt und auf Zusatz von Kalilauge wieder mit Wasserdampf destilliert. Das Destillat war klar, schwach gelblich und zeigte nicht unangenehmen Geruch. Die Destillation wurde fortgesetzt, bis die Ferrosulfatreaktion ausblieb, und das wäßrige Destillat wurde mit Äther ausgeschüttelt. Der schwach gelbliche, ölige Rückstand konnte nicht zum Krystallisieren gebracht werden, auch nicht durch Impfen mit Krystallen von α,α-Dipyridyl. Das Pt-Doppelsalz ist schwefelgelb, in der erhitzten Mutterlauge leicht löslich, färbt sich in der Hitze dunkel, zersetzt sich bei hoher Temperatur ohne zu schmelzen. Die nicht umkrystallisierte Fällung bildet fächerförmige Kry-

stallaggregate, die zu Sternen zusammengesetzt sind. Nach der Umkrystallisation werden kompaktere Krystalle erhalten. Das Salz ist in heißem Wasser leicht löslich und wird dadurch in ein nunmehr schwach gelbes Produkt verwandelt, das nach dem Erkalten der wäßrigen Lösung in kleinen Körnern zur Ausscheidung gelangt. Zum Vergleich wurde das Pt-Doppelsalz des α,α-Dipyridyls dargestellt. Dieses ist orangegelb, bildete ein Haufwerk von schlecht ausgebildeten, nicht charakteristischen Krystallen. Durch Kochen mit Wasser wird es, wie schon Blau erwähnt, verändert. Wir beobachteten das Entstehen von ganz schwach gelben Nadeln, die vielfach in einzelnen Individuen ausgebildet sind.

Die Ferrosalzreaktion ist ähnlich wie beim $\alpha\alpha$-Dipyridyl, auch die Blaufärbung nach Zusatz von Salpetersäure tritt ein, nur ist sie nicht so schön wie bei der nicht methylierten Base. Um einen Anhaltspunkt über die Zusammensetzung des nicht in Ferrosulfat löslichen Anteils des Reaktionsproduktes zu erhalten, wurde das von α,α-Dipicolyl befreite Isomerengemisch mit 3 prozent. Permanganatlösung in der gleichen Weise oxydiert, wie dies für die Oxydation der Alkylpyridine üblich ist. Dabei wurden neben wenig unangegriffenem Öl nur geringe Mengen einer alkalilöslichen, gelben, harzigen Substanz erhalten. Von den drei Pyridinmonocarbonsäuren, somit auch von der Picolinsäure, konnte keine Spur erhalten werden. Daraus kann man wohl mit Sicherheit schließen, daß die Reaktion beim Methylpyridin anders verläuft, wie beim Methylbenzol. Während dort die Vereinigung im wesentlichen zum Dibenzyl und Stilben führt, in dem der Wasserstoffaustritt in der Seitenkette erfolgt, ist beim α-Picolin offenbar durch die Nachbarschaft des Stickstoffs die Methylgruppe schwerer angreifbar geworden und die Reaktion besteht in einer Verknüpfung der Kerne. Dieses Verhalten des Picolins stimmt im übrigen mit der Tatsache überein, daß hier die Methylgruppe auch durch Oxydationsmittel in saurer Lösung nicht angegriffen wird, während bekanntlich Toluol sehr leicht in Benzoesäure übergeführt werden kann. Auch die Halogenierung des Picolins in der Seitenkette ist bekanntlich nicht gelungen, auch nicht im Sonnenlicht. Es wird sehr interessant sein, die isomeren Picoline zu untersuchen, da namentlich das β-Picolin möglicherweise sich den aromatischen

Verbindungen ähnlich verhalten wird. Leider ist die Materialbeschaffung derzeit eine schwierige.

Lutidin (α,α'-Dimethylpyridin).

Das α,α'-Dimethylpyridin wurde aus technischem „β"-Picolin gewonnen, das nach F. B. Ahrens[1]) verarbeitet wurde. „β"-Picolin wird mit einem 14 kugeligen Le Bel-Aufsatz so lange destilliert, bis alle bis 140° siedenden Anteile abdestilliert sind; die höher siedenden Basen werden allmählich und unter Umschütteln in die berechnete Menge 30 prozent. alkoholischer Salzsäure eintropfen gelassen. Es krystallisiert aus dieser Lösung in weißen Nadeln das Chlorhydrat des α,α'-Dimethylpyridins aus; dasselbe wird abgenutscht und mit kaltem, absolutem Alkohol ausgewaschen. Um es rein zu erhalten, wurde das Chlorhydrat aus Nitrobenzol umkrystallisiert. Beim Einengen der Mutterlauge ging mit dem überdestillierten Nitrobenzol auch ein geringer Anteil des Chlorhydrats über, der beim Erkalten des Nitrobenzols sich in schönen, büschelförmig angeordneten Krystallnadeln ausschied. Das Chlorhydrat wird durch Kalilauge zersetzt, die freie Base gut getrocknet und destilliert. Der Siedepunkt war 144°.

Die Versuche, aus dem bei der Überhitzung des α,α-Lutidins erhältlichen Basengemisch einheitliche Produkte zu isolieren, hatten wenig Erfolg. Nur aus dem höchstsiedenden Anteil (300—330°) wurden nach dem Behandeln mit Wasserdampf und Digerieren des nicht flüchtigen Anteils mit verdünnter Permanganatlösung, die ungesättigte Nebenprodukte entfernte, ein Öl erhalten, das in der Kälte zum Teil erstarrte. Nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol wurden farblose, sternförmig gruppierte Nadeln vom Schmp. 55° erhalten. Über die Konstitution dieses Tetramethyldipyridyls läßt sich nichts aussagen.

0,177 g gaben 0,5116 g CO_2 und 0,1105 g H_2O.
0,1743 g gaben 21 ccm N bei 20° und 738 mm.

Berechnet für $C_{14}H_{16}N_2$:		Gefunden:
C	79,2	78,8 %
H	7,5	7,0 „
N	13,2	13,3 „ .

[1]) Ber. 38, 155 (1905).

α,γ,α'-Collidin.

Das bei der Überhitzung erhaltene Rohprodukt, Sdp. 250 bis 325°, wurde in der Kälte mit 4 prozent. Permanganatlösung geschüttelt, bis bleibende Rotfärbung eintrat. Dann wurde mit Formaldehyd entfärbt, mit Wasserdampf destilliert, der übergegangene Anteil mit Äther ausgeschüttelt, der Äther abgedampft und nun nochmals destilliert. Es zeigte sich, daß im Vorlauf, der an feuchter Luft stehen geblieben war, sich kleine Krystalle auszuscheiden begannen, während das Destillat, das über Schwefelsäure im Exsiccator aufgehoben wurde, unverändert ölig blieb. Die Vermutung, daß das Dipyridyl durch Anziehung der Luftfeuchtigkeit ein festes Hydrat gebildet habe, konnte bestätigt werden; beim Verreiben des Öles mit Wasser erstarrte dieses augenblicklich. Die auf Ton abgepreßte Substanz blieb als weiße Masse zurück, die von 66—69° schmolz. Die Analyse zeigte, daß die Verbindung ein Dicollidyl war, das 1 Mol. Krystallwasser enthielt.

0,4598 mg gaben 0,425 ccm N bei 22° und 744 mm (nach Pregl).

Berechnet für $C_{16}H_{20}N_2 + H_2O$:		Gefunden:
N	10,8	10,5 % .

Die wasserfreie Substanz ergab, ebenfalls nach Pregl:

0,4197 mg gaben 0,425 ccm N bei 22° und 744 mm.

Berechnet für $C_{16}H_{20}N_2$:		Gefunden:
N	11,7	11,5 % .

Nach der Wasserdampfdestillation verblieb im Kolben ein Öl, das, nochmals destilliert, bei 295—315° überging und beim Verreiben mit Wasser größtenteils erstarrte. Schmp. 65—66°. Mischungsschmelzpunkt mit dem oben beschriebenen Präparat 65–67°. Die beiden Substanzen dürften demnach identisch sein.

0,2294 g, bei 100° getrocknet, gaben 0,6745 g CO_2 u. 0,1688 g H_2O.

Berechnet für $C_{16}H_{20}N_2$:		Gefunden:
C	79,9	80,2 %
H	8,4	8,2 „ .

Außer diesem festen, geruchlosen Hexamethyldipyridyl wird noch ein chinolinähnlich riechendes Öl gebildet, aus dem sich kein einheitlicher Körper isolieren ließ.

Prag, Chem. Laboratorium der deutschen Universität.

Über die Wirksamkeit einiger Fraktionieraufsätze bei Destillation im Vakuum. Einige Laboratoriumsaufzeichnungen;

von

L. Smith.

(Eingegangen am 9. Mai 1921).

Vergleichende Untersuchungen über die Wirkung von Fraktionieraufsätzen bei Destillation unter Atmosphärendruck sind vielfach gemacht worden, aber unsere Kenntnisse über das Verhalten solcher Apparate bei der Vakuumdestillation sind, soweit ich habe finden können, auf drei Versuche beschränkt, die von Willstätter[1]) gemacht wurden. Man hat stillschweigend angenommen, daß die Verhältnisse bei der Vakuumdestillation vollkommen analog denen bei Atmosphärendruck seien. Da ich bei meinen Arbeiten mit Glykol- und Glycerinderivaten sehr oft vor die Aufgabe gestellt wurde, Isomere mit sehr naheliegenden Siedepunkten durch Destillation voneinander zu scheiden, sah ich mich genötigt, einige Aufsätze selbst zu prüfen. Es war dabei ursprünglich nicht meine Absicht, die Versuche zu veröffentlichen; das Interesse, das wenigstens ein Teil der Ergebnisse beanspruchen kann, veranlaßt mich, sie mitzuteilen. Vollständigkeit wurde nicht beabsichtigt; nur 11 Aufsätze wurden benutzt und mit allen dasselbe Gemisch von Glycerinmonochlorhydrinen destilliert.

Über die Wahl der geprüften Aufsätze sei folgendes bemerkt. Da das erwähnte Gemisch — wenigstens bei Zimmertemperatur — ziemlich viscos ist, waren im voraus alle Perlenaufsätze ausgeschlossen, entsprechend meinen früheren[2]) Erfahrungen mit einer modifizierten Hempelschen Säule, die sogar weniger verwendbar als ein gleich hoher Apparat nach

[1]) Willstätter, Mayer u. Hüni, Ann. Chem. 378, 149 (1910).
[2]) Z. f. physik. Chem. 92, 732 (1918).

Wurtz[1]) war. Es sind zwar manche Modifikationen derselben vorgeschlagen (so z. B. von Willstätter[2]), L. Bouveault[3]), Phelps und Tillotson jr.[4]), Hirschel[5]) usw.), vielleicht können die abgeänderten Modelle auch unter Umständen verwendbar sein (ich habe keine Angaben darüber gefunden). Oft muß man jedoch, glaube ich, schon deswegen Aufsätze ohne Perlen vorziehen, weil Perlenaufsätze ziemlich viel Substanz zurückhalten, und dadurch die Möglichkeit, kleine Substanzmengen zu destillieren, beschränkt wird. Das gleiche gilt vom Le Bel-Hennigerschen Apparate, den ich prüfte; aber bei kleinen Mengen sind ja die Rückflußrohre gar nicht notwendig, und mit ihrer Beseitigung fällt der erwähnte Übelstand weg.

Von Kugelaufsätzen wurden geprüft drei nach Le Bel-Henniger, davon einer ohne Einsätze (also etwa Wurtzapparat), einer mit Drahtnetzen (Linnemann) und einer mit Glaskugeln, schließlich von demselben Typus zwei etwas mehr modifizierte Aufsätze, von mir „Tropfenfänger" genannt, etwa nach Volney[6]) oder Baum.[7]) Zu den Kugelapparaten muß vielleicht auch Youngs[8]) „Evaporator" gezählt werden. Zur Untersuchung kamen ferner zwei Röhrenaufsätze: „Disc and Rod" von Young[8]) und das Vigreux-Rohr[9]) in zwei Ausführungen. Zum Vergleich führte ich schließlich eine Destillation aus unter Zuhilfenahme eines einfachen Aufsatzes mit nur ziemlich geringer Steighöhe für den Dampf.

Den Dephlegmator von Norton-Otten[10]) fand ich in der gewöhnlichen Handelsausführung für die Vakuumdestillation nicht verwendbar. Das Spiralrohr von Anderlini[11]) (bzw.

---

[1]) Willstätter hat (a. a. O.) eine kurze, mit Glasröhrchen gefüllte Hempelsche Säule für viscose Stoffe empfohlen, aber keine Versuche mit derselben publiziert.

[2]) Vgl. vorige Note.

[3]) Bull. soc. chim. (4) 7, 273 (1910).

[4]) Science (4) 26, 243 (1908).

[5]) Chem. Zentralbl. 1900, II, 1193.

[6]) Chem. Zentralbl. 1899, I, 985.

[7]) Chem.-Ztg. 35, 497 (1911).

[8]) Journ. Chem. Soc. 75, 694 (1899).

[9]) Zahlreiche Mitteilungen, z. B. Bull. soc. chim. (3) 31, 1116 (1904).

[10]) Chem.-Ztg. 1888; Amer. chem. Journ. 10, 62 (1888).

[11]) Gazz. chim. 25, I, 1 (1895).

Lebel-Berlemont[1]) ist zu groß und unhandlich, um allgemein für Vakuumdestillationen zweckmäßig zu sein; es ist übrigens ziemlich sicher auch im Vakuum nicht wirksamer als der Le Bel-Hennigersche Apparat (es geht zuviel Kondensat in die Spirale). Äußerst wirksam sind Apparate mit äußerer oder innerer Kühlung [Houben[2]), Baum[3]), Hahn[4])], aber sie beanspruchen sehr sorgfältiges Regulieren schon bei Atmosphärendruck und niedriger Temperatur; im Vakuum müssen diese Schwierigkeiten wachsen (nach Young sollen Apparate mit äußerer Kühlung kaum über etwa 80° verwendbar sein). Schließlich ist eine Reihe von Aufsätzen nur in mir nicht zugänglichen Spezialzeitschriften beschrieben oder sie waren infolge von Verkehrsschwierigkeiten nicht zu beschaffen[5]), z. B. die Säulen von „Young und Thomas", Grüner und Friedrichs, Friedrichs, Landsiedl usw.

Arbeitsweise.

Gewöhnlich werden als Maß des Trennungsvermögens die Gewichte der bei verschiedenen Temperaturen aufgesammelten Destillate benutzt. Hier war dies nicht möglich, da die Siedetemperaturen der beiden Glycerinmonochlorhydrine nur $5^1/_2{}^0$ verschieden sind (119° und 124,5°). Ich verfahre folgendermaßen: Von demselben Gemisch der Isomeren wurde eine bestimmte und immer gleiche Menge in Destillationskolben eingewogen (38,0 g) und durch eine langsame Destillation immer gleichviel (15,3 g) des zuerst Übergehenden in einer zylindrischen, mit Einschnürung und Marke versehenen Vorlage aufgefangen. Die Zusammensetzung des überdestillierten Gemisches wurde durch Bestimmung der Geschwindigkeit der Zersetzung mit Alkalien bestimmt. Da das symmetrische Isomere den höheren Siedepunkt und die geringere Zersetzungsgeschwindigkeit besitzt, hat der übergegangene Anteil einen größeren mittleren Geschwindigkeitskoeffizienten als der Rück-

[1]) Bull. soc. chim. (3) 13, 674 (1895).
[2]) Chem.-Ztg. 28, 525 (1904).
[3]) Chem.-Ztg. 35, 497 (1911).
[4]) Ber. 43, 419 (1910).
[5]) Diese Untersuchungen wurden im April 1919 abgeschlossen.

stand. Der erwähnte Koeffizient (bei 50% Zersetzung ermittelt: K_{50}) bildet somit ein direktes Maß für das Trennungsvermögen eines Apparates.

Die Zersetzungsversuche wurden mit Baryt bei 25° vorgenommen; K_{50} bezeichnet den graphisch ermittelten Wert des Koeffizienten bei der halben Umsetzung (äquiv. Mengen).[1] Die Werte dieses Koeffizienten sind auch für die mit den besten Apparaten erhaltenen Destillate nicht sehr verschieden, aber die Genauigkeit der kinetischen Bestimmungen ist immerhin hinreichend im Vergleich zu der Unsicherheit, die durch Schwankungen in der Destillationsgeschwindigkeit verursacht werden kann (vgl. Versuche 12 und 13).[2] Wenn die maximale Wirkung eines Aufsatzes bestimmt werden soll (anderes hat wohl kaum Interesse), muß die Geschwindigkeit der Destillation möglichst gering sein; unter diesen Umständen ist es indessen äußerst schwierig, eine vollkommen ununterbrochene Destillation mit einem hohen Aufsatze durchzuführen. Die Dauer einer Destillation betrug etwa $^5/_4$ Stunden. Eine ganz bestimmte Tropfengeschwindigkeit wurde nicht erreicht; daß ich aber die aus dieser Quelle herrührenden Fehler vermieden habe, kann man z. B. aus den beiden Versuchen mit Vigreuxkühlern und den wiederholten Destillationen mit dem „Evaporator" ersehen. Damit nicht ein zufälliger Fehler in den kinetischen Bestimmungen stecken sollte, wurden ein oder mehrere Parallelversuche bei etwa 50% Zersetzung mit einer zweiten Lösung gemacht, welche dann auch — bei zwei oder mehr Versuchen in der Parallelserie — bei Berechnung des Wertes von K_{50} mit einbezogen wurden. Manchmal wurden mehrere vollständige Serien gemacht, dann nämlich, wenn zufällige Fehler in der ersten die Berechnung von K_{50} unsicher machten.

Die Erwärmung geschah im Metallbad, dessen Temperatur bei 10 mm Druck etwa 160° war (etwas verschieden bei verschiedenen Aufsätzen). Die Aufsätze wurden in der Regel

---

[1]) Näheres siehe meine Mitteilungen in der Z. f. physik. Chem. über: „Die Bildungsweise der Chlorhydrine".

[2]) Die erwähnten Versuche Willstätters sind von diesem Gesichtspunkte aus nicht einwandfrei; in einem Falle war die Destillationsgeschwindigkeit dreimal größer, als in den anderen Fällen.

teilweise mit Fließpapier überkleidet und zwar so weit, daß das Kondensat in ihrem unteren Teile eben zu stocken begann. Das Destillat wurde zum Schluß einige Minuten im Vakuum auf etwa 100° erhitzt, um Chlorwasserstoff und Äther zu entfernen, dann auf die Neutralität geprüft und der Chloranalyse unterzogen. Die Analysen zeigten vortreffliche Übereinstimmung; es ist nicht nötig, sie hier anzuführen.

Die Gehaltsbestimmung des Destillats ist etwas kompliziert. Mit einer einfacheren Methode bei einem zweckmäßigeren Ausgangsgemisch können die hier gewonnenen Resultate leicht sichergestellt und erweitert werden.

Beschreibung der Apparate.

Als Siedeerleichterer wurde ein Capillarrohr benutzt, das seitlich eingeführt wurde, wie schon von anderer Seite vorgeschlagen worden ist. Man wählt indessen sehr zweckmäßig das seitliche Ansatzrohr so eng, daß nur die Capillare, nicht das Rohr, aus dem die Capillare gezogen ist, eingeführt werden kann. Das Ganze wird von einem Glasrohr, das sich dem Vakuumschlauch dicht anschließt, umgeben und gestützt. Die Vorteile dieser Anordnung gegenüber der gewöhnlichen bedürfen keiner Erörterung; außerdem ist ein solcher Kolben sehr leicht herstellbar.

Ich gebe hier kurz die Dimensionen der Aufsätze an, da sie nicht ohne Bedeutung sind: Der Abstand Flüssigkeit–Ablaufrohr (Destillierhöhe) = *Dh*; die Höhe des wirksamen Teiles der Säule (die Kugeln usw.) = Apparatenhöhe = *Ah*; größter äußerer Durchmesser (*Gd*), kleinster äußerer (*Kd*).

I. Gewöhnlicher Destillierkolben: *Dh* = 17,5 cm; *Kd* = 1,8 cm.

II. Le Bel-Henniger scher Apparat, „richtige" Konstruktion (Fig. 1a)[1]), aber ohne Netze[2]). *Dh* = 49 cm; *Ah* = 29 cm; *Gd* = 3,5 cm; *Kd* = 1,1 cm (die Verbindung zwischen den Kugeln).

III. Wie II, aber mit Netzen: Maschenweite 1 qmm.

IV. Wie II, aber mit eingelegten Kugeln von 0,9 cm Durchmesser; Kd = 1,0 cm; um die Kugeln zu verhindern, sich über die Öffnung des seitlichen Abflußrohres zu legen, wurde in dessen Öffnung ein gebogener Silberdraht gelegt.

---

[1]) Vgl. auch Young, a. a. O.

[2]) Daß ich auch ohne Netze gearbeitet habe, hat seinen Grund darin, daß Netze immer ein Spritzen verursachen.

V. Le Bel-Hennigerscher Apparat, „unrichtige" Konstruktion (Fig. 1 b). $Dh = 48$ cm; $Ah = 26$ cm; $Gd = 3{,}5$ cm; $Kd = 1{,}0$ cm. Mit Netzen[1]) wie früher. Die Gefahr des Spritzens wird bei dieser Konstruktion größer.

VI. Apparat mit „Tropfenfänger" (etwa nach Baum-Volney: vgl. Fig. 2); $Dh = 50$ cm; $Ah = 26$ cm; $Gd = 3{,}5$ cm; $Kd = 1{,}4$ cm. Höhe der Tropfenfänger 2,5 cm. Durchmesser bei der oberen Öffnung 5 mm.

VII. Wie VI: $Kd = 1{,}1$ cm; Durchmesser der Tropfenfänger bei der oberen Öffnung 3,5 mm.

VIII. „Disc and Rod": In den aufrecht stehenden Aufsatz, der aus einem weiten Glasrohre besteht, ist ein Glasstab (Rod) eingesetzt, an dem eine Reihe Erweiterungen (Discs) angebracht ist. $Dh = 64$ cm; Länge des Stabes 45 cm, Durchmesser 5 mm; Zahl der Discs 16 Stück von 1,3 cm Durchmesser; innerer Durchmesser des Rohres 1,7 cm.

IX. „Evaporator" (Beschreibung: vgl. Young, a. a. O. oder Kataloge für Laboratoriumsapparate): 4 „Kugeln"; $Dh = 60$ cm; $Ah = 37$ cm; $Gd = 3{,}5$ cm; $Kd = 1{,}5$ cm; Höhe einer „Kugel": 7 cm.

X. Apparat nach Vigreux[2]): $Dh = 49$ cm; innere Weite des Rohres 1,7 cm; 6 Gruppen mit einem Abstande von 5—6 cm.

XI. Apparat nach Vigreux (wie X): 8 Gruppen mit einem Abstande von 4 cm.

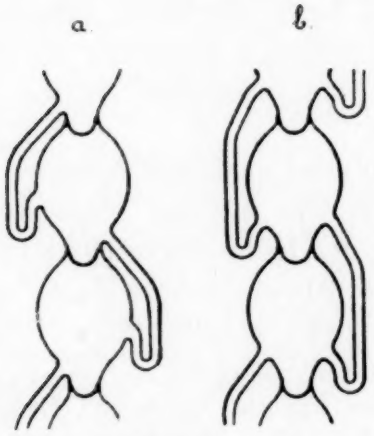


Fig. 1.

Fig. 2.

[1]) Ich führe hier die Dimensionen der Maschen an, weil diese Größe eine sehr tiefgehende Bedeutung hat. Linnemann (Z. f. analyt. Chem. 11, 207) gibt selbst 0,75 qmm.

[2]) Gerades, aufrecht stehendes Rohr; als Kondensationsflächen dienen konische Vertiefungen im Rohre, die in „Gruppen" sitzen, 8 Vertiefungen in jeder in zwei Kreisen (Abstand rund 1,2 cm). In jedem oberen Kreise sind die Spitzen der Kegel nach unten gerichtet, im unteren horizontal nach der Mitte.

Destillationsresultate.

Dieselben sind in der folgenden Tabelle (S. 302) zusammengestellt: n bedeutet die Zahl der Versuche, M Mittelwert. Um aus den Versuchen den Wert von K_{50} ermitteln zu können, habe ich den Zusammenhang zwischen dem bimolekularen Zersetzungskoeffizienten (K) und der prozentischen Zersetzung graphisch ermittelt. In der Parallelreihe ist — bei ein oder zwei Versuchen — für diese Kurve derselbe Winkelkoeffizient angenommen worden wie in der Hauptreihe.

Für das Ausgangsgemisch wurde K_{50} zu 7,8 bestimmt, entsprechend 22% β-Glycerinmonochlorhydrin. Es wäre wünschenswert gewesen, davon einen größeren Gehalt zu haben, aber es ist nicht ganz leicht, größere Mengen mit derartiger Zusammensetzung darzustellen. Man sieht auch, daß K_{50} meistens zwischens den ziemlich engen Grenzen 9,50 und 10,0 schwankt (entsprechend 11 und 7,5%), eine Differenz, welche indessen eine ziemlich erhebliche Verschiedenheit im Destillationsvermögen bedeutet. In einer anderen (hier nicht publizierten) Reihe von Destillationen erhielt ich nämlich folgendes Resultat: Ausgehend von 50 g eines Gemisches, dessen Zusammensetzung durch $K_{50} = 9{,}6$ charakterisiert ist, isolierte ich 15,0 g teils mit Apparat I, teils mit einem Aufsatze nach Wurtz (drei Kugeln: $Dh = 28$ cm; $Ah = 14{,}5$ cm). Im ersten Falle stieg K_{50} bis 9,9, im zweiten bis 10,05. Die Trennungsschwierigkeiten sind also hier bedeutend, und die Methode mit diesem Gemisch etwas unempfindlich.

Wir sehen, daß die Kugelaufsätze für sich eine Gruppe mit kleinster Wirkung bilden. Es war hier auch kaum möglich, mit mehr Kugeln zu arbeiten, weil schon mit fünf die die Dephlegmation so stark war, daß 2—3 Kugeln umhüllt werden mußten. Ob unter diesen Umständen eine Vermehrung der Kugelanzahl von größerem Nutzen ist, scheint zweifelhaft. Eingelegte Kugeln haben denselben Effekt wie Netze, wenn diese richtig dimensioniert und richtigt eingelegt werden. Das ist wichtig, denn ein gewöhnlicher Fraktionskolben kann im Vakuum bessere Wirkung haben als ein Le Bel-Henniger, wenn dessen Netze zu engmaschig sind, wie zahlreiche Versuche ergaben. Ein wenig unsicher bleibt noch die Bedeutung

Übersicht der Destillationsresultate.

Versuchs-nummer	Namen und Nummer des Aufsatzes	Hauptserie		Parallelserie		M	Bemerkungen
		n	K_{50}	n	K_{50}		
1	I. Gew. Fraktionierkolben . . .	5	8,80	1	8,75	8,00	
2	II. „Le Bel-Henniger", ohne Netze	4	9,26	1	9,30	9,26	
3	III. „Le Bel-Henniger", mit Netzen	4	9,62	4	9,60	9,61	Zwei weitere Serien ($n = 6$) gaben im Mittel 9,64
4	IV. „Le Bel-Henniger", mit Kugeln	4	9,58	1	9,55	9,58	
5	V. „Le Bel-Henniger", unrichtige Konstruktion	7	9,52	1	9,52	9,52	Mittel von vier Versuchen (in drei Serien) bei 50% 9,51
6	VI. „Tropfenfänger", weit . . .	4	9,58	4	9,53	9,55	
7	VII. „Tropfenfänger", schmal . .	4	9,78	1	9,85	9,78	
8	VIII. „Disc and Rod"	4	9,99	3	10,0	9,99	Eine 3. Serie gab $K_{50} = 10{,}05$
9	IX. „Evaporator"	4	9,77	1	9,80	9,77	Eingewogen 25,0 g, Destillat 10,1 g[1])
10	IX. „Evaporator"	4	9,85	2	9,92	9,87	
11	X. „Vigreux", 6 Gruppen . . .	4	9,80	2	9,86	9,82	
12	XI. „Vigreux", 8 Gruppen . . .	4	9,55	2	9,57	9,56	Destillationszeit etwa $^1/_2$ Stunde[2])
13	XI. „Vigreux", 8 Gruppen . . .	4	9,96	3	9,94	9,95	Destillationszeit etwa $^5/_4$ Stunde[3])

[1]) Die kleinere Menge muß ohne Zweifel eine Verschlechterung des Trennungsvermögens bewirken, da immer verhältnismäßig mehr im Kühler sich befindet (am Ende beinahe der ganze Rückstand.

[2]) Ein Drittel ging ziemlich schnell über, doch nicht mehr als ein Tropfen in 3 Sekunden.

[3]) Die Übereinstimmung ist durchschnittlich sehr gut, in gewissen Fällen besser als man erwarten konnte; da hängt von der Gleichartigkeit der Versuche ab.

der Konstruktion des Le Bel-Hennigers, wenn es auch wahrscheinlich ist (vgl. Versuche 3 und 5), daß die als „richtig" bezeichnete Konstruktion die beste ist.

Zu den Kugelaufsätzen gehören auch die Apparate VI und VII mit „Tropfenfänger". Ich ließ sie zweckmäßiger so konstruieren[1]) (im Gegensatz zu Volney), daß in jeder Kugel der Dampfstrom von unten gegen die von oben durch das Seitenrohr herunterfließende Flüssigkeit gerichtet wurde. Ihr Trennungsvermögen ist vom Durchmesser des Tropfenfängers abhängig; dieser darf jedoch nicht zu sehr vermindert werden, weil sonst ein Gegendruck entsteht, so daß der Dampf seinen Weg durch die Seitenrohre nimmt. Sicherlich kann dieser Apparat so verbessert werden, daß seine Wirkung mit den besten hier untersuchten vergleichbar wird.

Die beiden geraden Aufsätze — „Disc and Rod" und „Vigreux" mit 8 Gruppen — bilden eine Klasse für sich als die besten. Welchen von ihnen man vorziehen will, ist vielleicht Geschmackssache. Der „Disc and Rod"-Aufsatz ist am leichtesten herzustellen und zu reparieren; dazu kommt, daß er äußerst leicht gereinigt und der Stab herausgenommen werden kann. Young (a. a. O.), der eine umfassende Untersuchung über die Wirksamkeit verschiedener Aufsätze gemacht hat, fand bei gewöhnlichem Druck den „Evaporator" dem „Disc and Rod" sehr überlegen. Hier zeigte dieser sich im Gegenteil mindestens gleich gut. Die Höhe der beiden Apparate ist nicht sehr verschieden; daraus kann sich der Unterschied nicht herleiten.

Die Ursache der Überlegenheit dieser beiden Apparate liegt wohl in der unvollständigen Durchmischung der Dämpfe in den voluminösen Kugelapparaten (auch im „Evaporator") begründet; ein Mangel, der bei Vakuumdestillationen noch mehr hervortreten muß wegen der sehr viel größeren Geschwindigkeit des Dampfstromes (das verminderte Wärmeleitungsvermögen kann wohl keine Rolle spielen). In „Disc and Rod" hat ja der Dampf die Form eines hohlen

[1]) Durch Umkehrung der Öffnungen des Tropfenfängers. Bei Volneys Apparat geht der Dampf sozusagen größtenteils direkt in die untere Kugel zurück. Baums Aufsatz kann sicher nicht im Vakuum benutzt werden.

Zylinders. [Vgl. hierzu den flachen Aufsatz von Friedrichs (a. a. O.) und den Apparat mit innerer Luftkühlung von Greiner und Friedrichs.]

Die Untersuchung über den Einfluß der Destillationsgeschwindigkeit ergab einen unerwartet großen Effekt, indem einer der besten, der Vigreuxaufsatz, kein besseres Resultat als der schlechteste gab, wenn mit dem ersten $2^1/_2$ mal schneller destilliert wurde. Man fragt daher sogleich: sind gleich große Differenzen bei allen Apparaten zu erwarten?[1])

Zu dieser Frage gesellt sich eine Reihe anderer, z. B.: wie ändern sich im allgemeinen die hier erhaltenen Resultate mit den Eigenschaften des Destillationsgemisches, im besonderen der Viscosität und dem Siedepunkte? Ich habe jedoch nicht die Absicht, diese Fragen zu bearbeiten. Es ist dies nach meiner Meinung mehr Sache eines Technikers. Habe ich aber zeigen können, daß es der Mühe wert sein kann, die Wirkung der verschiedenen Formen von Dephlegmatoren bei Vakuumdestillationen umfassend zu untersuchen, dann ist der Zweck dieser Mitteilung erreicht.

[1]) Doch nur ein Versuch.